HAL
open science

Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture

Thomas Schmitt

To cite this version:

Thomas Schmitt. Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale de Lyon, 2010. Français. NNT : . tel-00633784v1

HAL Id: tel-00633784

https://theses.hal.science/tel-00633784v1

Submitted on 19 Oct 2011 (v1), last revised 15 Feb 2012 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ordre : 2010-39 Année 2010

THESE

Présentée devant

L'Ecole Centrale de Lyon

Pour obtenir le titre de DOCTEUR

Thomas Schmitt

Ingénieur Matériaux ENSIL

Ecole doctorale :

Matériaux de Lyon

Spécialité :

MATERIAUX

Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture

---

Soutenue le 13 décembre 2010 devant un jury composé de :

Président :	Nicolas Martin	Professeur, FEMTO-ST
Rapporteurs :	Christophe Donnet	Professeur, membre IUF, LHC
	Pascal Tristant	Professeur, SPCTS
Examinateurs :	Claude Esnouf	Professeur, MATEIS
	Jöerg Patscheider	Docteur, EMPA
	Jean-François Pierson	Maître de Conférences, IJL
Directeurs de thèse :	Philippe Steyer	Maître de Conférences, MATEIS
	Julien Fontaine	Chargé de Recherche CNRS, LTDS
Invité :	Frédéric Sanchette	Enseignant Chercheur, LERMPS

ÉCOLE CENTRALE LYON

Direction de la recherche

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	*Corps grade*	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	*professeur*	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	*professeur*	AMPERE	ECL
BURET François	*professeur*	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	*professeur*	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	*professeur*	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	*directeur de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	*professeur*	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	*chargé de recherche*	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	*professeur*	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	*professeur*	AMPERE	ECL
		Nbre Ampère 12	
HELLOUIN Yves	*maître de conférences*	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	*professeur*	DER EEA	ECL
		Nbre DER EEA 2	
GUIRALDENQ Pierre	*professeur émérite*	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	*professeur*	DER STMS	ECL
		Nbre DER STMS 2	
LOHEAC Jean-Pierre	*maître de conférences*	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	*professeur émérite*	ICJ	ECL
MARION Martine	*professeur*	ICJ	ECL
MIRONESCU Elisabeth	*professeur*	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	*professeur*	ICJ	ECL
MUSY François	*maître de conférences*	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	*maître de conférences*	ICJ	ECL
		Nbre ICJ 7	
DAVID Bertrand	*professeur*	ICTT	ECL
		Nbre ICTT 1	
CALLARD Anne-Ségolène	*maître de conférences*	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	*maître de conférences*	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	*professeur*	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	*maître de conférences*	INL	ECL
GARRIGUES Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL

JOSEPH Jacques	*professeur*	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	*professeur émérite*	INL	ECL
O'CONNOR Ian	*professeur*	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	*professeur*	INL	ECL
ROBACH Yves	*professeur*	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	*chargé de recherche*	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	*directeur de recherche*	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 20

CHEN Liming	*professeur*	LIRIS	ECL

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	*professeur*	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	*professeur émérite*	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT genevièvre	*professeur émérite*	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	*professeur*	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	*professeur*	LMFA	ECL
HENRY Daniel	*directeur de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	*professeur*	LMFA	ECL
JUVE Daniel	*professeur*	LMFA	ECL
LE RIBAULT Catherine	*chargée de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	*professeur*	LMFA	ECL
PERKINS Richard	*professeur*	LMFA	ECL
ROGER Michel	*professeur*	LMFA	ECL
SCOTT Julian	*professeur*	LMFA	ECL
SHAO Liang	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	*chargé de recherche*	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	*maître de conférences*	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	*professeur*	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	*professeur*	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	*maître de conférences*	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	*maître de conférences*	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfrid	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	*professeur émérite*	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	*past*	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	*professeur*	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	*professeur*	LTDS	ECL
JUVE Denyse	*ingénieur de recherche*	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	*chargé de recherche*	LTDS	CNRS/ECL

LOUBET Jean-Luc	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	*professeur*	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	*directeur de recherche*	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	*professeur*	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	*maître de conférences*	LTDS	ECL
SIDOROFF François	*professeur*	LTDS	ECL
SINOU Jean-Jacques	*maître de conférences*	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	*professeur*	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	*professeur*	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	*professeur*	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	*professeur émérite*	LTDS	ECL
VINCENS Eric	*maître de conférences*	LTDS	ECL

Nbre LTDS 26

Total HdR ECL	91

Remerciements

Trois ans après ma première rencontre avec Philippe et Julien, cette thèse arrive à son terme. Ces trois années furent riches en découvertes (scientifiques ou non...), en voyages et en rencontres, et resteront pour moi un excellent souvenir. Ce travail a été possible grâce à de nombreuses personnes qu'il convient de remercier à cette étape préliminaire du manuscrit.

Je tiens ainsi à remercier la région Rhône-Alpes pour son support financier via le cluster MACODEV et la bourse Explo'ra doc qui m'a permis de vivre quelques mois de recherche japonaise. Je remercie en particulier Elena Cavaillé et Jean-Yves Cavaillé pour leur gentillesse et leur aide.

Je remercie également les nombreux laboratoires et leurs directeurs qui m'ont accueilli tout au long de ces années. Je remercie Denis Masuyer, directeur du laboratoire LTDS de L'ECL, Joël Courbon, directeur du laboratoire MATEIS de l'INSA, et Bernard Normand, directeur de la toute nouvelle équipe CorrIS (ex-RI2S), pour m'avoir offert un environnent de travail idéal. Merci également à toute l'équipe du LTS du CEA de Grenoble et notamment Frédéric Sanchette pour m'avoir soutenu et aidé durant les pannes (et les phases de fonctionnement) de la DIVA. Enfin, un grand merci à Koshi Adachi, directeur du laboratoire de tribologie de l'université de Tohoku à Sendai pour son accueil et sa générosité.

Un très grand merci à mes deux encadrants Philippe Steyer et Julien Fontaine pour m'avoir offert la possibilité d'entrevoir le monde de la recherche. Je vous remercie tous les deux pour votre encadrement, la confiance et la liberté que vous m'avez toujours accordé (malgré nos rythmes différents...) et qui a abouti au succès de ce travail. J'espère vivement que nos routes se recroiseront dans de futurs projets.

Je remercie également les différents membres du jury qui ont évalué cette thèse. Merci à Nicolas Martin pour avoir accepté de présider cet éminent jury. Je remercie Pascal Tristant et Christophe Donnet pour la lourde charge qui incombe au titre de rapporteur. Merci à Claude Esnouf, Jöerg Patscheider, Jean-François Pierson et Frédéric Sanchette pour la phase de discussion d'après

présentation qui s'est avérée très constructive et riche d'enseignements. Il est sûr que la journée de soutenance, et le pot qui a suivi, me restera longtemps en mémoire (ou presque...).

Malgré l'image du thésard enfermé, seul au fond d'un laboratoire froid et humide ou de son bureau, une thèse est loin d'être un travail solitaire. Au contraire, le collectif est primordial pour avancer dans les affres de la recherche. Pour cela je me dois de remercier encore moult personnes. Je tiens d'ores et déjà à m'excuser pour les éventuels oublis, et il y en aura vu le nombre de personnes que ce projet a impliqué.

Un très grand merci à Claude Esnouf pour les heures passées en sa compagnie au MET et pour son aide et son efficacité au dépouillement des clichés de diffraction et autres objets nanoscopiques. Merci à Jean-Pierre Millet pour sa bonne humeur et ses conseils avisés. Encore merci à Frédéric Sanchette pour son soutient lors des phases Grenobloises et notamment pour sa patience pour les dépôts multicouches... J'en profite également pour remercier les deux stagiaires, Mikaël et Nicolas, que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés et qui ont largement participé aux dépôts au CEA. Egalement un grand merci aux stagiaires INSA, Guillaume Pot et Etienne Lemarchand. Je tiens à remercier Nicolas Mary pour son aide au traitement des clichés de diffraction X et pour les nombreux affinements de Rietveld ! Merci à Sandrine Cardinale pour son soutien logistique sans faille et à tous moment sur l'ATG et la DRX. Merci également à Ionna Popa pour les diffractions X sur les traces d'usure des billes ! Il me faut également remercier Gilbert Thollet et Annie Malchère sans qui je n'aurais jamais passé tant d'heures devant un MEB pour suivre l'oxydation d'un échantillon ! Je tiens à remercier Jean-Luc Loubet, Sandrine Bec et Sophie Pavant qui m'ont guidé et assisté lors des centaines d'essais de nano-indentation. Merci bien sûr à Rodica Chiriac pour sa bonne humeur, sa disponibilité et sa motivation pour construire des manips ! De même, je remercie Matthieu Guibert pour son assistance sur le tribomètre linéaire. Merci également à Juan Carlos Sanchez López pour les discussions sur l'XPS et à Jean-François Pierson pour les analyses SIMS !

... et il reste encore du monde...

Un très grand merci à Jalila Second pour son soutient dans les nébuleuses administratives et sa compagnie sur la coursive ! Merci également à Sylvie Navarro pour son efficacité de gestion, mais également à tout le staff administratif du LTDS qui ne baisse pas les bras même face à des volcans Islandais ! Merci à Didier Roux pour sa disponibilité pour faire des pièces et autres

porte-échantillons. Une mention spéciale pour les deux Robert de l'équipe CorrIS ! Merci donc à Robert Diemiaszonek pour son aide, pour tout plein de chose, le four, la machine de traction, les pc... et bien sûr merci à Robert Di Folco pour son assistance technique autant sur les manip que sur les vélos ! Evidement, je remercie tous les thésards, anciens et actuels, que j'ai rencontré et qui font vivre les laboratoires : Alex, Aziz, Virginie, Guilhem, Olivier (plus pour son soutien nocturne que scientifique...), Florina, Etienne, Nicolas, Stéphane, Romain, Fipi, Vanessa, Vincent, Max, Mathieu, Zeli, Caro, Zahrul, Marion, Wang, Seo, et les étudiants du Adachi Lab !

... voilà pour le staff plus ou moins technique, mais ce n'est pas encore terminé...

Je ne remercierai mes amis que d'une manière rapide, car on ne peut pas dire qu'ils aient été un réel soutien, ni d'une aide précieuse pour me lever le matin et aller travailler... Je salue tout de même leur pugnacité à s'accrocher au bar chez moi ! Salut donc à tous, Rémi, Etienne, Matiew, Mathieu, Brice, Romain, la bâche, les nombreux Thomas, Mappie, Elie, Amandine, Antoine, Xav', Say, Diana, J-bit, Loul, Julie, Roland... un merci, quand même, à celle qui nous a nourri pendant une bonne partie de la rédaction et qui a ainsi pu vivre cette période exceptionnelle, Fleur. Je vous ai oublié ? Sachez que je vous remercie également !

Un grand merci à ma famille, ma mère, mon frère et mes grands-parents ! Surtout un très grand merci à mon père qui aura finalement réussi à me faire faire quelque chose de mes mains, mais qui n'aura pu suivre ce travail que sur une trop courte période...

Pour terminer, je souhaite remercier la toute fraîche docteur, Emilie Lacaze, avec qui je partage tous ces fabuleux moments, et sans qui je ne me serais jamais lancé dans une telle aventure ! Et j'espère que ce n'est que le début !

Merci à tous !

Take it easy, baby, take it as it comes (Jim Morrison)

Table des matières

Remerciements **8**

Introduction **20**

1. Synthèse bibliographique **24**

1.1. Les différentes morphologies de couches minces 25

1.1.1. Les dépôts monocouches 25

1.1.2. Les dépôts nanocomposites 27

1.1.3. Les dépôts multicouches 29

1.1.4. Les dépôts mixtes ou « caméléons » 32

1.2. Les différentes phases de l'étude 32

1.2.1. CrN 33

1.2.2. CrSiN 35

1.2.3. CrAlN 38

1.3. Conclusion et comparaison des couches 40

2. Méthodologie expérimentale **44**

2.1. Le procédé d'évaporation par arc cathodique 44

2.1.1. Généralités 44

2.1.1.1. Les dépôts sous vide 44

2.1.1.2. Principe de l'évaporation par arc cathodique 45

2.1.1.3. Atouts et faiblesses 48

2.1.2. Présentation du dispositif de dépôt 49

2.1.2.1. Enceinte de dépôt 50

2.1.2.2. Porte-échantillon et polarisation 51

2.1.2.3. Cathodes 52

2.1.2.4. Substrats 52

2.1.3. Séquence et conditions de dépôt 53

2.2. Caractérisation chimique et structurale.....54
2.2.1. Diffraction des rayons X..... 55
2.2.2. Microscopies électroniques..... 57
2.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage en mode haut vide.....57
2.2.2.2. MEB en mode environnemental..... 58
2.2.2.3. Microscope électronique en transmission.....59
2.2.3. Analyses élémentaires et chimiques..... 61
2.2.3.1. Spectroscopie par décharge luminescente..... 62
2.2.3.2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire.....62
2.2.3.3. Spectroscopie des photo-électrons X.....62
2.3. Caractérisation mécanique..... 64
2.3.1. Détermination des contraintes internes..... 64
2.3.2. Mesure par nanoindentation..... 65
2.3.3. Résistance à la fissuration..... 69
2.4. Durabilité des couches minces.....74
2.4.1. Oxydation haute température..... 74
2.4.2. Caractérisation tribologique..... 77

3. Durabilité de films nanostructurés base CrN : influence de l'addition d'aluminium.....84
3.1. Caractérisation métallurgique..... 84
3.1.1. Morphologie..... 84
3.1.2. Composition chimique..... 86
3.1.3. Structure et cristallographie.....87
3.1.4. Propriétés mécaniques.....90
3.2. Durabilité des revêtements.....91
3.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation haute température.....91
3.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques.....91
3.2.1.2. Analyse cristallographique *post-mortem*..... 95
3.2.1.3. Morphologie après oxydation.....96
3.2.2. Comportement tribologique..... 97
3.2.2.1. Morphologie des traces d'usure..... 98
3.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement.....99

3.2.2.3. Evolution de l'usure..... 100
3.3. Mécanismes mis en jeu : rôle de la démixtion de CrAlN.....102
3.3.1. Stabilité thermique des revêtements.....102
3.3.2. Stabilité du revêtement CrAlN vis-à-vis de la sollicitation tribologique.....107
3.4. Conclusion.....112

4. Durabilité de films nanocomposites base CrN : influence de l'addition de silicium.....116
4.1. Caractérisation métallurgique.....117
4.1.1. Morphologie..... 117
4.1.2. Composition chimique..... 120
4.1.3. Cristallographie..... 121
4.1.4. Caractérisation microstructurale.....124
4.1.5. Propriétés mécaniques.....127
4.2. Durabilité des revêtements CrSiN.....128
4.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation.....128
4.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques.....128
4.2.1.2. Structure post mortem.....132
4.2.1.3. Morphologie post mortem..... 134
4.2.1.4. Analyse chimique de la surface après oxydation.....136
4.2.1.5. Suivi de l'oxydation in situ..... 138
4.2.2. Comportement tribologique..... 141
4.2.2.1. Morphologie des traces d'usure..... 141
4.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement..... 143
4.2.2.3. Evolution de l'usure..... 144
4.3. Mécanismes mis en jeu..... 145
4.3.1. Stabilité thermique des revêtements.....145
4.3.1.1. Suivi des transformations de phase par diffraction des rayons X.....145
4.3.1.2. Evolution microstructurale in situ en fonction de la température.....148
4.3.1.3. Evolution de la dureté en fonction de la température.....151
4.3.1.4. Synthèse.....152
4.3.2. Résistance à la fissuration..... 153
4.4. Conclusion..... 157

5. Intérêt fonctionnel d'une architecture multicouches CrN-CrSiN et CrN-CrAlN.....162
5.1. Caractérisation du revêtement nano-multicouches CrN-CrSiN.....163
5.1.1. Caractérisation métallurgique.....163
5.1.1.1. Morphologie.....163
5.1.1.2. Cristallographie.....164
5.1.1.3. Propriétés mécaniques.....165
5.1.2. Durabilité des multicouches.....166
5.1.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation haute température.....166
5.1.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques.....166
5.1.2.1.2. Morphologie post-mortem.....168
5.1.2.2. Comportement tribologique.....169
5.1.2.2.1. Morphologie des traces d'usure.....169
5.1.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement.....170
5.1.2.2.3. Evolution de l'usure.....173
5.1.3. Mécanismes mis en jeu.....175
5.1.3.1. Stabilité thermique.....175
5.1.3.2. Résistance à la fissuration.....177
5.1.4. Conclusion.....178

5.2. Caractérisation des revêtements multicouches CrN-CrAlN.....180
5.2.1. Caractérisation métallurgique.....180
5.2.1.1. Morphologie.....180
5.2.1.2. Cristallographie.....182
5.2.1.3. Propriétés mécaniques.....183
5.2.2. Durabilité des revêtements.....184
5.2.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation.....184
5.2.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques.....184
5.2.2.1.2. Morphologie des revêtements après oxydation.....186
5.2.2.2. Stabilité thermique.....187
5.2.2.3. Comportement tribologique.....189
5.2.2.3.1. Morphologie des traces d'usure.....189

5.2.2.3.2. Evolution du coefficient de frottement..... 190
5.2.2.3.3. Evolution de l'usure.....191
5.2.3. Conclusion.....192

Conclusion générale.....196

Liste des tableaux.....204

Liste des figures.....206

Références bibliographiques.....214

Introduction

L'évaluation des impacts écologiques et économiques de la lubrification lors des étapes d'usinage a fait l'objet de nombreuses études ([1], [2], [3]). En termes de qualité environnementale et de santé des personnels de production, l'utilisation de fluides de coupe, considérés comme toxiques et augmentant les risques cancérigènes [4], doit être drastiquement réduite. Les causes de cette toxicité sont attribuées non seulement à la composition chimique des lubrifiants, mais également aux impuretés introduites ou générées lors des étapes de transformation. Les pertes de lubrifiants, inhérentes au transport, à la manipulation ou à l'évaporation des lubrifiants lors de l'usinage, représentent plus d'un tiers de la consommation annuelle des fluides de coupes [5]. En outre, les étapes de dégraissage des pièces usinées entraînent une production supplémentaire d'effluents potentiellement toxiques. Du point de vue économique, l'utilisation des fluides de coupe contribuerait à 15 % du coût total de l'usinage ([1], [6]). L'industrie de la mise en forme doit donc faire face à des enjeux écologiques et économiques majeurs nécessitant la réduction voire la suppression des fluides de coupes.

Afin de répondre à ces enjeux, des concepts tels que l'usinage à sec (*Dry Machining*) ou la lubrification réduite (*Near Dry Machining*) ont été développés au cours des vingt dernières années. L'usinage à sec implique l'élimination totale des lubrifiants fluides, tandis que la lubrification réduite consiste à utiliser le minimum de fluides possible. En comparaison avec l'usinage traditionnel, la lubrification réduite permet une diminution d'un facteur 10 000 du volume de lubrifiant [7].

Néanmoins, le développement de ces procédés moins polluants se heurte à d'importants verrous technologiques. Malgré leur toxicité, les fluides de coupe présentent en effet des avantages incontournables : la lubrification et le refroidissement du contact, l'évacuation des copeaux et la protection des surfaces contre la corrosion grâce aux propriétés de leurs adjuvants. L'élimination ou la réduction des quantités de fluides de coupe doit ainsi s'accompagner de solutions alternatives remplissant au moins en partie ces fonctions. Les recherches dans le domaine des revêtements en couches minces a permis l'élaboration de nouveaux matériaux capables de

répondre à ces attentes environnementales, économiques et fonctionnelles tels que les dépôts de TiAlN [8]. La durabilité de ces matériaux en frottement à sec reste un enjeu majeur pour ces applications.

La notion de frottement entre deux surfaces en mouvement fait intervenir deux principaux mécanismes de dégradation résultant du frottement entre l'outil et la matière usinée : l'usure et l'oxydation. Deux démarches peuvent être envisagées pour lutter contre ces détériorations : soit diminuer le frottement, soit améliorer la durabilité des outils. La première approche consiste à développer des revêtements de surface lubrifiants solides, telles que les couches minces *Diamond-Like Carbon* qui permettent d'atteindre des coefficients de frottement très faibles tout en présentant des duretés élevées. La seconde approche consiste en la synthèse de nouveaux matériaux dont la structure et / ou les propriétés permettent une résistance accrue à l'usure et à l'oxydation.

C'est cette dernière solution que nous nous proposons d'étudier dans le cadre de ce travail de thèse. Notre objectif est d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation des matériaux céramiques en couches minces et plus précisément de mieux appréhender les gains de durabilité procurés par des architectures à l'échelle nanométrique. Pour y parvenir, ce travail s'est articulé en 3 étapes:

1. **Synthétiser**, par dépôt physique en phase vapeur (PVD), des couches minces à base CrN définis par différentes microstructures types (monocouche, nanocomposite et multicouches) et différentes compositions chimiques ;
2. **Caractériser** leurs propriétés d'usage que sont la résistance à l'oxydation à chaud et la résistance à l'usure ;
3. **Elucider** les mécanismes de dégradations permettant d'expliquer leur durabilité, grâce à l'étude de leur évolution chimique et structurale.

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, nous présentons une synthèse de la littérature concernant les différents revêtements et microstructures associées, envisagés dans cette étude, ainsi que leurs comportements vis-à-vis de l'usure et de l'oxydation.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail, de la synthèse des revêtements par évaporation par arc cathodique à leurs caractérisations structurales, mécaniques, chimiques et tribologiques.

Les trois chapitres suivants sont consacrés à l'étude de la durabilité des revêtements suivant la démarche en 3 étapes décrite précédemment. Le troisième chapitre concerne l'étude du revêtement de référence CrN et l'effet de l'addition d'aluminium. Le quatrième chapitre traite des conséquences de l'ajout de silicium au CrN, en particulier de la structure nanocomposite CrSiN obtenue et de sa pérennité face à des sollicitations thermique et mécanique. Le cinquième chapitre est dédié à l'évaluation des gains de durabilité procurés par des structures multicouches faisant intervenir les mêmes compositions que les revêtements précédents : d'une part CrN-CrSiN et d'autre part CrN-CrAlN.

Grâce à la meilleure compréhension des mécanismes de dégradation intervenant lors de sollicitations thermiques et tribologiques, ce travail permet d'identifier les propriétés mécaniques et chimiques pertinentes et les architectures prometteuses pour la réalisation de revêtements à la durabilité optimisée.

1. Synthèse bibliographique

Ces dernières dizaines d'années ont vu l'émergence de nouvelles technologies permettant d'augmenter la durée de vie de matériaux soumis à des sollicitations sévères. Les techniques d'élaboration de couches minces sont basées sur le dépôt d'un revêtement protecteur en surface d'une pièce massive. Les avantages de ces procédés résident dans la diversité des matériaux utilisables (métaux, céramiques) et dans la flexibilité de leur mise en œuvre. Avec l'optimisation des ces procédés, il est aujourd'hui possible d'adapter les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches minces à leur utilisation visée. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : *Physical Vapour Deposition*) font partie de ces technologies innovantes.

L'objectif premier d'un revêtement est de conférer à la surface qu'il recouvre des propriétés fonctionnelles particulières que le substrat seul ne possède pas : on parle "d'ingénierie de la surface". A ce titre, les dernières générations de dépôts PVD sont souvent développées pour des applications nécessitant de fortes sollicitations mécaniques et thermiques. Une des applications directes de ce type de revêtements est l'usinage à grande vitesse (UGV) pour lequel la température de surface engendrée par le frottement entre la pièce à usiner et l'outil de mise en forme peut atteindre le millier de degrés [9]. Le couplage température-frottement est une source de dégradation majeure des matériaux car il engendre des phénomènes d'oxydation et d'usure qui peuvent rapidement dégrader les caractéristiques fonctionnelles de l'outil. De plus, de par leur caractère souvent métastable [10], les films de surface peuvent pâtir, à hautes températures, de dégradations consécutives à des modifications d'ordre structural (recristallisation, précipitation, démixtion). Afin de garantir une durabilité optimale des pièces, il est devenu nécessaire de développer des matériaux en couches minces permettant d'allier résistance à l'oxydation, résistance à l'usure et stabilité microstructurale.

L'engouement suscité ces vingt dernières années par les nitrures de métaux de transition binaires comme TiN ou plus récemment CrN, a prouvé l'efficacité de cette approche multi-fonctionnelle. Depuis, ces « couches de référence » ont énormément évolué, et ont été enrichies avec différents

éléments d'addition (Si, Al, C, Nb, V...) et différentes microstructures (monolithique, multicouches, superréseau, nanocomposite...).

Dans le cadre de ce chapitre bibliographique, nous nous proposons de définir dans un premier temps, les morphologies et structures particulières qu'il est possible d'obtenir par la voie du dépôt sous vide. Ensuite, un accent particulier sera porté aux revêtements étudiés plus spécifiquement dans le cadre de cette thèse. Enfin, une dernière partie permettra la comparaison des principales propriétés fonctionnelles des revêtements étudiés.

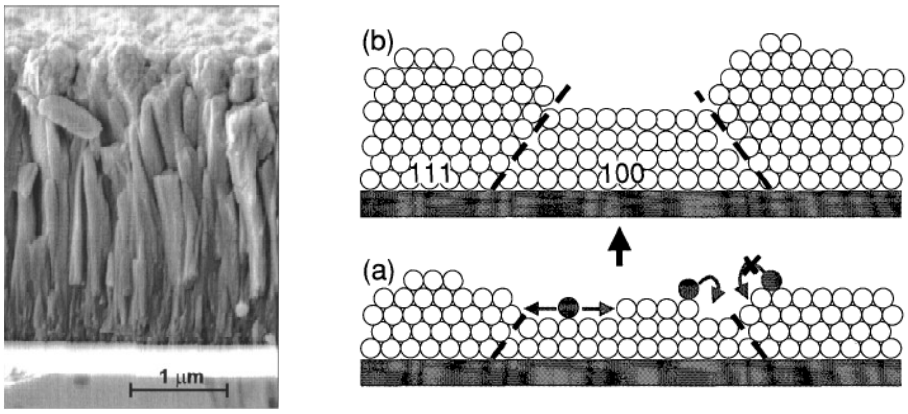
1.1. Les différentes morphologies de couches minces

Tout au long de ce manuscrit, nous ne considérons pas une « monocouche » au sens monoatomique du terme, mais au sens d'une couche unique, homogène et continue, déposée sur une surface. Par ce point de vue, un revêtement « monocouche » s'oppose directement à un revêtement « multicouches » (ou 2D) qui, comme nous le verrons par la suite, est composé de plusieurs « sous-couches » ou « strates ». De même, la terminologie « nanocomposite » est utilisée pour décrire les revêtements biphasés (ou 3D), composés de nano-grains enrobés dans une matrice.

1.1.1. Les dépôts monocouches

Les dépôts monocouches issus des procédés sous vide sont massivement étudiés depuis les années 1970. Initialement, ces revêtements étaient essentiellement utilisés dans les domaines de l'usinage, comme la découpe ou le perçage, afin d'améliorer les caractéristiques techniques des outils en terme de dureté et de longévité. Le premier dépôt à avoir été commercialisé fut TiC en 1969 [11]. Ce film, synthétisé par CVD thermique, marqua le début d'une nouvelle génération de revêtements pour laquelle d'autres propriétés allaient s'avérer prépondérantes, comme par exemple la résistance à l'oxydation ou à la corrosion. Depuis, les dépôts de couches minces furent déclinés pour la plupart des familles de matériaux, les plus célèbres d'entre eux étant les oxydes de métaux de transitions (Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2…), les carbures (TiC, SiC…) ou encore les nitrures (TiN, CrN, AlN…).

Les revêtements monocouches dont il est question dans ce manuscrit se présentent sous la forme d'un film homogène de quelques micromètres d'épaisseur revêtant un substrat. Une des limitations de ce type de dépôt synthétisé par PVD est liée à leur croissance. En effet, les films obtenus par cette voie admettent souvent une croissance de type colonnaire ([12], [13], [14]). La figure 1-a, qui représente un dépôt TiN synthétisé par pulvérisation magnétron, illustre cette morphologie particulière. Ce type de microstructure est généralement attribué à des mécanismes compétitifs entre direction et vitesse de croissance. La figure 1-b schématise les premiers instants de la croissance d'un dépôt TiN qui aboutit à une microstructure colonnaire. Le mécanisme, décrit par Greene et al. [15] et reprit par P. Hones [16], débute par la phase de nucléation. A partir de cette phase, la surface est recouverte de germes caractérisés par différentes orientations cristallographiques. La plus grande mobilité des atomes adsorbés sur les plans (100), couplée à la forte énergie de liaison des plans (111) favorise une croissance préférentielle selon la perpendiculaire au substrat.



(a) **(b)**

figure 1 : (a) cliché MEB de la coupe transverse d'un revêtement TiN synthétisé par pulvérisation magnétron [17], (b) schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire [16]

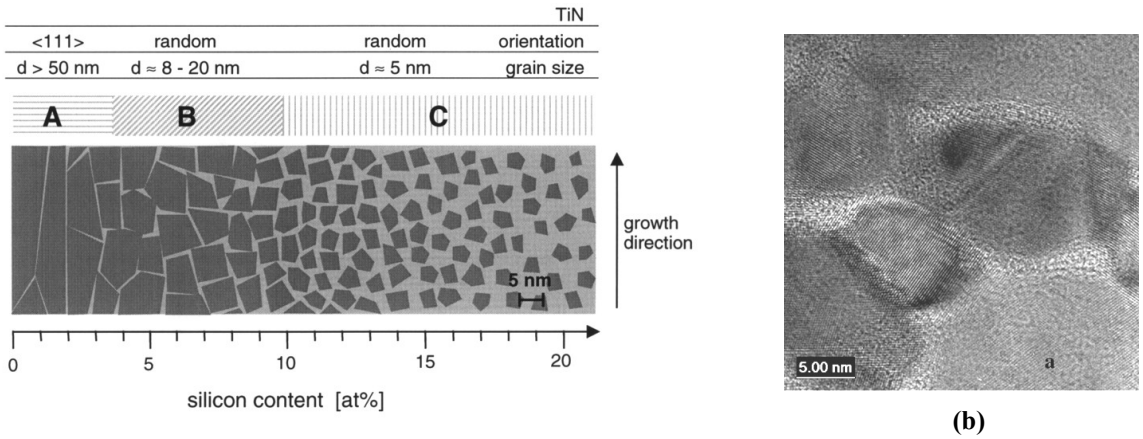
La conséquence directe est la formation des grains allongés et l'apparition d'espaces entre ces colonnes. Les joints de grains, qui séparent les colonnes, deviennent alors des chemins privilégiés pour la diffusion d'espèces jusqu'au substrat. Cette microstructure est de ce fait inadaptée à des applications nécessitant une résistance physico-chimique (corrosion, oxydation hautes températures).

1.1.2. Les dépôts nanocomposites

Les revêtements nanocomposites datent d'une vingtaine d'années. Du point de vue de la microstructure, cette famille de revêtements est comparable aux monocouches, dans le sens où le film n'est constitué que d'une strate unique. Néanmoins, l'originalité de ces dépôts provient de leur structure biphasée. L'association peut être obtenue entre deux phases nano-cristallines comme pour TiN-TiB_2 ([18], [19]), une phase nano-cristallisée dans une matrice métallique (TiN dans Ni [20], ZrN dans Ni [21] CrN dans Cu [22]), ou encore selon la déclinaison la plus usitée, entre une phase nano-cristallisée et une matrice amorphe (TiN-Si_3N_4 [23], [24], [25], [26], CrSiN [27], [28], [29], [30], ZrSiN [31], AlSiN [32]). Il est ainsi possible de moduler les caractéristiques du matériau selon les propriétés des deux phases distinctes : grains d'une part, matrice inter-granulaire d'autre part. Selon qu'ils sont construits à partir d'éléments covalents ou métalliques, la dureté ou la ductilité du matériau final pourra être modulée à façon.

Dans la suite, nous nous focaliserons sur cette dernière famille de revêtements nanocomposites où la matrice amorphe est constituée par les joints de grain.

L'obtention de la structure nanocomposite passe par la maîtrise de la quantité de l'élément « amorphisant » introduit lors de la synthèse. Il semble en effet que pour la plupart des systèmes, il existe une concentration seuil à ajouter conduisant à la structure biphasée ([33], [34]), la figure 2-a illustre ce mécanisme.



(a) (b)

figure 2 : (a) schéma théorique de la formation de la structure nanocomposite TiSiN en fonction de la concentration de silicium [24]. Les zones sombres représentent les grains et les zones plus claires, la matrice amorphe. (b) Cliché MET en haute définition de la structure nanocomposite TiSiN, les grains TiN nanométriques sont encapsulés dans une matrice amorphe [25].

Par exemple, l'augmentation de la quantité de silicium permet de fractionner progressivement la microstructure colonnaire de TiN, en nano-grains de TiN enrobés dans une matrice amorphe Si_3N_4 (figure 2-a et b). Pour la plupart des nanocomposites, cette transformation microstructurale s'accompagne généralement d'une perte de l'orientation préférentielle au profit d'un système polycristallin. De plus, la microstructure initialement colonnaire tend à devenir plus dense et compacte et la taille des grains diminue fortement.

L'encapsulage des grains dans une matrice amorphe permet d'augmenter les propriétés fonctionnelles des revêtements telles que la résistance à l'oxydation, à la corrosion ou encore la dureté. L'atout de la structure nanocomposite réside dans le nombre élevé d'interfaces qu'il est possible d'obtenir en diminuant la taille des grains. Ces barrières deviennent ainsi autant d'obstacles à la diffusion des espèces comme l'oxygène, mais également à la diffusion des atomes des grains, limitant ainsi les phénomènes de recristallisation ([18], [35], [36]).

C'est également aux interfaces que sont imputées les valeurs des propriétés mécaniques exceptionnelles reportées dans la littérature. En effet, la dureté des nanocomposites ne suit pas une loi classique des mélanges. Par exemple, TiN a une dureté d'environ 28 GPa et Si_3N_4 d'environ 20 GPa lorsque Niederhofer et Veprek [35] rapportent des duretés sur un revêtement nc-TiN/a-SiN allant jusqu'à 105 GPa. D'autres équipes ([17], [37], [38]) évoquent des valeurs de dureté plus modestes pour le même revêtement, mais tout de même comprises entre 35 et 45 GPa. Le mécanisme de durcissement principal semble être une mobilité réduite des dislocations. En effet, dans les matériaux massifs comme dans les films minces, un durcissement par l'intermédiaire des joints de grains peut être obtenu. En diminuant la taille des cristallites, la densité de joints de grains augmente et permet ainsi de bloquer les dislocations. La dureté du matériau évolue ainsi selon la loi de Hall-Petch :

$$H(d) = H_0 + K.d^{-1/2}$$

Cette équation définit la variation de la dureté *H(d)* d'un matériau en fonction de la taille *d* des grains. H_0 et *K* étant deux constantes dépendantes de la température. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 3.

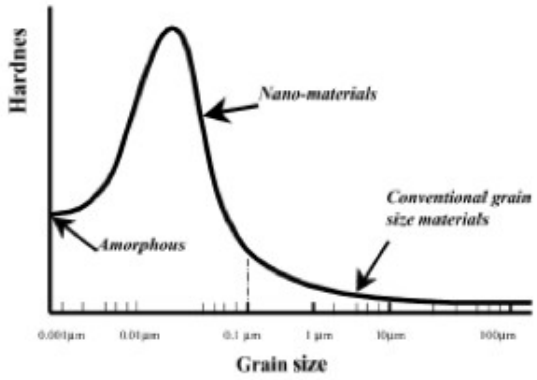


figure 3 : évolution de la dureté en fonction de la taille des grains selon la loi de Hall-Petch [39].

La dureté tend ainsi à augmenter jusqu'à une taille critique de grain, située autour d'une dizaine de nanomètres. Pour les dimensions inférieures, la résistance à la déformation plastique *H* chute, c'est l'effet Hall-Petch inverse. Cette dégradation est induite par un phénomène de glissement au niveau des joints de grain dont le volume devient trop important.

Les meilleures performances en terme de durabilité semblent être atteintes pour une structure composée de grains nanométriques, séparés par une matrice d'épaisseur assimilable au joint de grain, soit quelques nanomètres. Ces considérations mettent l'accent sur les possibilités offertes par une nanodistribution de deux phases non miscibles, mais laisse aussi entrevoir toutes les difficultés de son obtention.

1.1.3. Les dépôts multicouches

Les revêtements multicouches sont constitués d'une alternance de couches, organisées selon une période λ définie par une séquence strate A + strate B. Selon la dimension de la période, le revêtement sera considéré comme « multicouches » pour une période de plusieurs dizaines de nanomètres, ou comme « superréseau » lorsque la période devient inférieure à 10 nm. La figure 4-a représente un dépôt multicouches TiN-CrN avec une période de 40 nm, synthétisé par évaporation par arc cathodique.

Les bases théoriques concernant les propriétés des revêtements multicouches ont été posées par Koehler [40] en 1970 dans le but d'accentuer la dureté de matériaux en bloquant le mouvement

des dislocations. En plus d'un agencement planaire, ce type de revêtement admet une taille de grains faible, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui leur confère une dureté plus importante par effet Hall-Petch.

Depuis ces prémices, des nombreux matériaux ont été associés en couches ou strates pour former une architecture 2D (TiN-CrN [41], TiN-MoN [42], TiAlN-WN [43]). L'un des avantages des revêtements nanostratifiés est la possibilité de réunir en un même matériau des propriétés inconciliables pour un matériau unique. Il est possible de classer ces revêtements en deux catégories, les multicouches céramique/céramique et les multicouches céramique/métal. Les premiers sont souvent utilisés pour obtenir des matériaux à haute résistance mécanique alliés à des propriétés anticorrosion. C'est le cas de TiN/CrN [44] où TiN apporte la dureté nécessaire alors que CrN permet d'accroître la résistance à l'oxydation. Les seconds sont surtout utilisés pour des applications mécaniques où l'alternance entre une couche « dure » (céramique) et une couche « ductile » (métal) permet d'associer dureté et ductilité, comme pour le dépôt TiAlN/Mo [45].

Les propriétés d'usage des revêtements multicouches (forte dureté, faible taux d'usure, tenue à l'oxydation) sont généralement obtenues par la multiplication du nombre d'interfaces parallèles au substrat. En outre, l'accumulation des couches conduit à une amélioration des taux de recouvrement en limitant l'impact défavorable des défauts de croissance [25]. Comme pour la structure nanocomposite, les interfaces permettent également de limiter la diffusion des espèces [46]. Une autre propriété remarquable des films stratifiés est leur capacité à influencer la dynamique des fissures. Mendibide et al. ont en particulier montré le rôle de la déviation des fissures induite par la succession des strates sur la résistance à l'usure des films TiN/CrN [47] ont démontré cette particularité pour des films TiN/CrN. La croissance épitaxique des deux matériaux conduit à l'apparition d'un champ de contraintes alterné au niveau des interfaces (figure 4-b). Ce système conduit à une déviation et à la propagation des fissures parallèlement aux interfaces (figure 4-c).

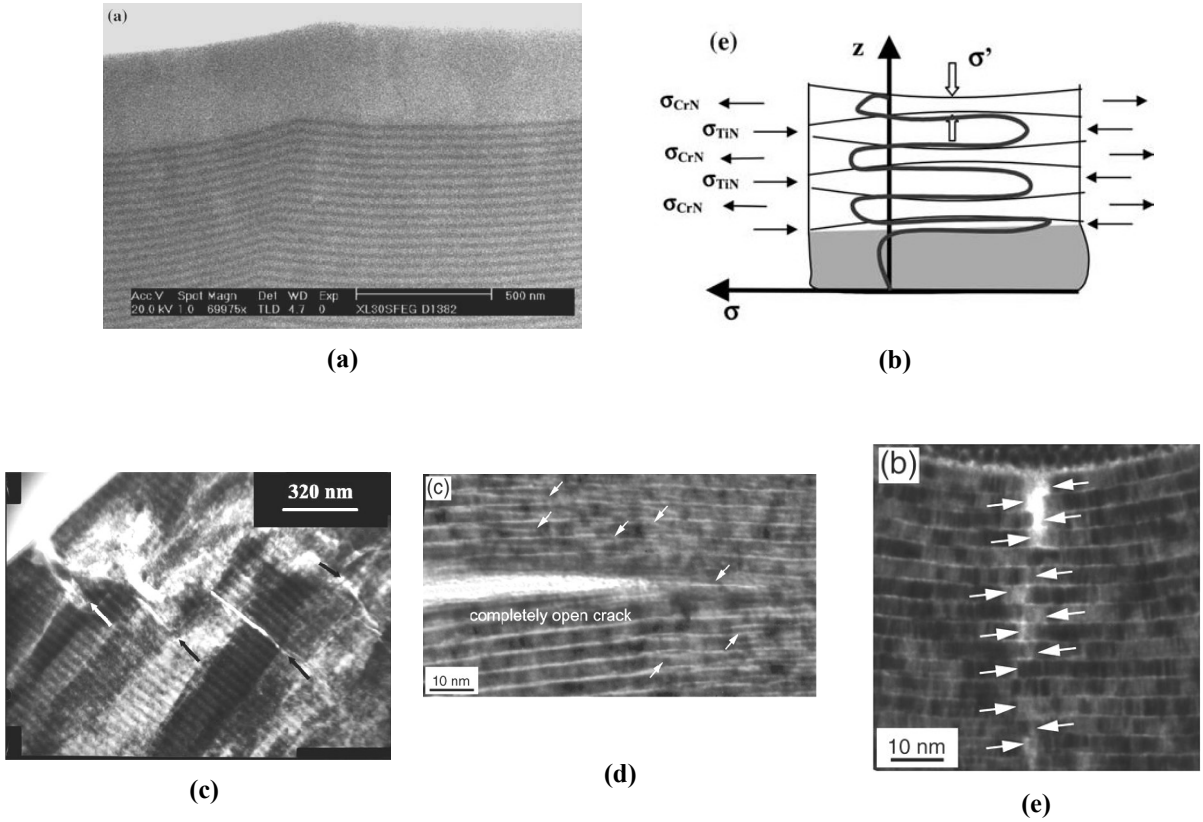


figure 4 : (a) cliché MEB d'un revêtement multicouches TiN-CrN après dépôt [47] ; (b) schéma théorique du mécanisme de déviation des fissures par la formation d'un champ de contraintes alternées et, (c) localisation des fissures transversales après un essai de frottement [47]; (d) et (e) clichés MET (coupes FIB) d'un multicouches TiN-SiN_x après un essais de nanoindentation, les flèches indiquent la position de fissures transversales le long des interfaces (d) et axiales entre les nano-cristallites de TiN (e) [48].

Un résultat similaire a été observé récemment par Parlinska-Wojtan et al. sur un revêtement multicouches TiN-SiN_x après un essai de nanoindentation [48]. La figure 4-d, qui représente une découpe par faisceau d'ions (FIB) du bord d'une zone indentée, montre clairement la décohésion des strates au niveau des interfaces. Ces auteurs ont également montré la présence d'une décohésion entre les grains de TiN à l'aplomb de l'indenteur (figure 4-e).

1.1.4. Les dépôts mixtes ou « caméléons »

Etant toujours en quête du « revêtement universel », certains chercheurs ont eu l'idée de combiner les propriétés de différentes technologies afin de former de nouveaux dépôts techniques, capables de s'adapter à des conditions extérieures variées. Les précurseurs de ces nouvelles couches sont Voevodin et al [49] qui les ont dénommés « couches caméléons » eu égard à leur caractère auto-adaptatif. Les propriétés mécaniques, structurales et chimiques de ces films sont réversibles selon la charge appliquée ou selon l'environnement. Les couches caméléons sont à l'intersection des dernières technologies du nano et combinent des structures nanocomposites ou nanostratifiées, à des métaux de transition ou encore des couches DLC (Diamond-Like Carbon). De nombreux mécanismes sont ainsi mis en jeu pour résister aux sollicitations extérieures. Par exemple, les métaux de transition permettent d'adapter la réponse mécanique des couches sur une large gamme de contraintes en conférant au matériau dureté et rigidité ou plasticité selon les mécanismes de glissement aux joints de grain. De même, les propriétés de friction des couches DLC permettent une lubrification accrue. En guise d'exemple de couches caméléons, peuvent être cités les dépôts WC/DLC, TiC/DLC, et WC/DLC/WS_2.

1.2. Les différentes phases de l'étude

Dans cette partie, nous nous focalisons sur les composés à base de nitrure de chrome, qui sont la référence cette étude, et qui offrent aujourd'hui les meilleures perspectives face à son « concurrent » le nitrure de titane. En effet, au cours des années 90, le revêtement TiN fut la monocouche-type la plus étudiée pour ses caractéristiques. Il permet alors d'augmenter de manière significative la durée de vie des pièces en services dans l'usinage [50]. Malgré ses bonnes performances mécaniques, ce revêtement fut rapidement supplanté par le nitrure de chrome qui offre l'avantage de présenter, en plus d'une résistance mécanique, une tenue aux phénomènes d'oxydation et de corrosion bien supérieure.

1.2.1. CrN

Le nitrure de chrome peut être synthétisé par de nombreuses techniques de dépôt comme la pulvérisation magnétron ([51], [52], [53]), par PVD assisté par faisceau d'électrons ([54], [55], [56]) et par arc cathodique ([57], [58], [14], [59]).

CrN cristallise en système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille théorique de 4,14 Å [59]. C'est un matériau présentant une dureté importante : dans la littérature on la trouve généralement autour des 20 GPa ([60], [52]), un module élastique d'environ 280 GPa [52] et une passivité importante face aux phénomènes de corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 en surface. Il présente une grande diversité d'applications comme l'industrie automobile ou l'usinage [61]. Le nitrure de chrome présente également une forte stabilité chimique qui permet une utilisation dans des milieux soumis à haute température. Sa température d'oxydation est d'environ 700°C. Son aspect métallique permet également des applications dans le secteur décoratif.

Le diagramme d'équilibre thermodynamique entre le chrome et l'azote (figure 5) montre la présence de deux composés définis en fonction de la teneur en azote. Selon les conditions de dépôt, il est ainsi possible de former les phases Cr_2N, qui cristallise selon un réseau hexagonal compact, ou CrN qui cristallise selon un réseau cubique à faces centrées, cette dernière étant la phase souhaitée dans cette étude. La phase CrN existe selon un enrichissement restreint, si bien que la difficulté d'obtention des dépôts provient du contrôle de la pression d'azote pour limiter au mieux la formation de Cr_2N.

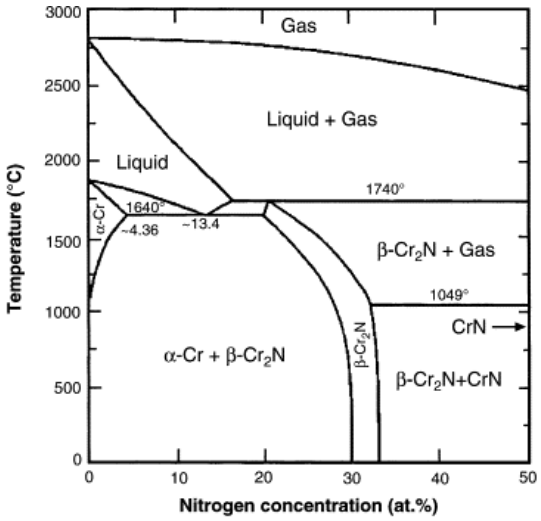


figure 5 : diagramme d'équilibre thermodynamique entre le chrome et l'azote [54].

Fuentes et al. [55] ont comparé des revêtements CrN synthétisés par différentes techniques d'évaporation (arc cathodique, pulvérisation magnétron et faisceau d'électrons). Leurs résultats tribologiques montrent que l'arc cathodique permet d'obtenir les dépôts les plus résistants à l'usure. En effet, ces revêtements ne présentent aucune rupture adhésive ou cohésive due à une excellente accroche de ces dépôts. Ce bon comportement vis-à-vis du frottement est également reporté par d'autres auteurs ([62], [63], [64]). Par exemple, la durée de vie de pièces revêtues de CrN est accrue d'un facteur 3 par rapport à un outil nu dans des applications d'usinage ([65], [66]). La littérature donne la plupart du temps des coefficients de frottement pour le couple CrN / acier variant entre 0,2 et 0,6.

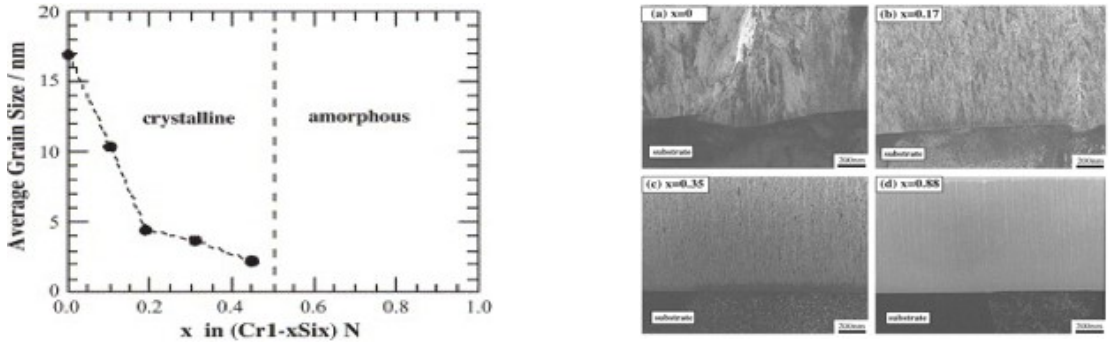
En terme de résistance à l'oxydation, un film d'oxyde protecteur Cr_2O_3 tend à se former à la surface des couches CrN, permettant de limiter les phénomènes de diffusion [67]. Malheureusement, le nitrure de chrome obtenu par PVD a une structure généralement colonnaire, certes dense et homogène, mais des défauts peuvent apparaître, comme des vides entre les colonnes qui créent autant de court-circuits de diffusion pour l'oxygène [67]. Milosev et al. [68] ont suggéré que le principal phénomène intervenant dans l'oxydation de CrN est le remplacement progressif de l'azote de la couche par l'oxygène de l'environnement. Cette observation peut être corroborée avec les résultats de Mayrhofer et al. [69] qui ont montré que, lors de recuits sous vide, CrN se décompose progressivement en Cr_2N puis en Cr. Ces transformations sont accompagnées par un dégagement d'azote. Ainsi, la résistance à l'oxydation de CrN serait conditionnée par la stabilité de la structure elle-même à haute température. Lee et al. [70] ont étudié de façon plus approfondie l'oxydation de couches de CrN déposées sur acier. Les auteurs proposent un modèle de diffusion complexe en prenant en compte la diffusion des principaux éléments de la couche, mais également du substrat. Ils concluent que le chrome, l'azote et le fer provenant du substrat subissent une diffusion externe, et l'oxygène de l'environnement une diffusion interne jusqu'à l'interface substrat / dépôt. Enfin la littérature propose des valeurs de l'énergie d'activation allant du simple au double, de 110 kJ/mol [14] à 296 kJ/mol [71]. La disparité dans ces résultats peut provenir des différences de microstructures obtenues par les différentes techniques de dépôt.

1.2.2. CrSiN

L'implantation d'éléments d'addition au sein d'un composé binaire en vue de créer de nouvelles phases, est un moyen avéré d'augmenter les propriétés des couches minces. Le phénomène de démixtion observé au sein de TiSiN et qui aboutit à la formation de la structure nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x est également observé pour le nitrure de chrome. Dans ce cas, les deux phases qui sont couramment observées sont : CrN et SiN_x. Le revêtement nc-CrN/a-SiN_X est généralement utilisé dans des applications soumises à d'importantes sollicitations mécaniques ([72], [73], [74], [75], [76], [29]) et / ou dans des milieux agressifs ([74], [77], [78], [79]). D'autres auteurs, comme Shumann [80] ou Martinez [30], ont également étudié ses propriétés thermoélectriques mises en œuvre pour une application thermocouple utilisable à hautes températures.

La plupart du temps, les dépôts de couches minces de CrSiN sont synthétisés par pulvérisation magnétron. L'obtention de ce matériau par arc cathodique se heurte avec les contraintes de fabrication des cibles frittées chrome - silicium. En effet, les dépôts par arc nécessitent des épaisseurs de cibles plus importantes que les dépôts par magnétron. Or, les cibles chrome-silicium, indispensables à l'obtention de couches nanostructurées CrSiN, présentent des hautes teneurs en silicium qui leur confèrent un caractère fragile. Il existe donc une contrainte physique à la fabrication de ces cibles d'où la rare utilisation des procédés par arc cathodique.

Comme nous l'avons vu précédemment, CrSiN est composé de deux phases, l'une sous forme cristalline, CrN, et l'autre sous forme amorphe, SiN_x. En général, l'introduction de silicium à CrN conduit à une perte des orientations préférentielles initiales ([73], [78], [81]) ainsi qu'à une amorphisation, qui se traduit par une diminution notable de la taille des grains et une perte de la structure colonnaire comme l'illustre la figure 6. Les tailles de grains obtenues sont de l'ordre de quelques nanomètres.



(a) (b)

figure 6 : (a) évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration en silicium, (b) clichés MEB illustrant la perte de la structure colonnaire de CrN par l'introduction de silicium [76].

La concentration en silicium semble jouer un rôle important sur l'évolution de la dureté ([30], [82], [75], [83], [81]). En effet, des pics de dureté jusqu'à 34 GPa sont observés pour certaines concentrations en silicium. Plusieurs hypothèses sont avancées pour justifier cette évolution de la dureté. Benkahoul et al. [75] attribuent ce durcissement à la formation d'une solution solide de substitution Cr(Si)N pour une concentration en silicium de 2,3 %, qui correspondrait également à la limite de solubilité de Si dans la structure CrN. Mercs et al. [83], invoquent quand à eux, la formation de la structure nanocomposite nc-CrN/a-SiN_x pour une concentration de 2,5 % Si et Lee et al. [81] prend en compte les deux raisons précédentes.

Masuko et al. [77] et Yamamoto et al. [76] ont étudié le comportement tribologique de $CrSi_xN$ pour $0 < x < 0,8$ dans l'eau. Pour ces deux études, les auteurs montrent le lien entre la concentration en silicium et l'évolution du coefficient de frottement. Plus la quantité de silicium augmente et plus le frottement diminue, jusqu'à atteindre une valeur autour de 0,015 significative d'un frottement ultra faible. Pour ces auteurs, la cause de la diminution du coefficient de frottement provient de la formation d'un tribofilm autolubrifiant riche en silicium et en oxygène. Pour Park et al. [82], la diminution du coefficient de frottement provient de la formation d'un film $Si(OH)_4$ autolubrifiant et d'une surface plus lisse durant l'essai de frottement. D'autres auteurs, comme Mercs et al. [83] ou Ouyang et al. [84]rapportent un effet du plan utilisé comme pièce frottante. En effet, l'agglomération des débris d'usure au niveau du contact modifie les paramètres tribologiques. Mercs et al. constatent ainsi la formation d'un film Fe_xO_y qu'ils considèrent comme ayant des propriétés de glissement favorables. Ouyang et al. observent quant à eux, une modification totale du tribocontact par l'augmentation de l'aire de contact due à

l'agglomération de débris, mais aussi par modification de la nature des composés présents due à la diffusion de l'oxygène dans les fissures créées.

Dans la plupart des cas, l'ajout de silicium au nitrure de chrome aboutit à une augmentation des propriétés des revêtements vis-à-vis de l'oxydation. Thobor-Keck et al. [28] ont étudié le comportement de CrN et CrSiN soumis à des traitements thermiques à 750 et 900°C pendant deux heures. Leur étude montrent qu'un effet du silicium est constaté dès la concentration de 3 at.% Si. De plus, la structure nanocomposite permet de réduire significativement la formation de la phase Cr_2N tant au niveau de l'élaboration qu'au niveau des tests d'oxydation. La phase amorphe SiN_x jouerait ainsi selon eux le rôle d'une barrière de diffusion. Les mêmes observations ont également été reportées par Kim et al. [79] qui constatent que les premiers pics d'oxyde détectés par diffraction des rayons X sont différés dans l'échelle des températures quand la concentration en silicium augmente. Les auteurs proposent également un mécanisme de diffusion faisant intervenir la diffusion externe du chrome, de l'azote et du silicium, alors que l'oxygène subit une diffusion interne. Enfin, cette équipe s'est également intéressée à la thermodynamique du système CrSiN pour différentes concentrations en silicium, entre 800 et 1000°C. L'évolution des cinétiques d'oxydation k_p varie dans le sens d'une meilleure tenue à l'oxydation. En effet, l'augmentation de la concentration en silicium provoque une diminution de la vitesse des réactions. Le calcul des énergies d'activation associées montre encore une fois l'effet bénéfique du silicium. L'augmentation de la concentration en silicium conduit à une énergie d'activation E_a plus importante, ce qui signifie qu'il faut fournir plus d'énergie au système pour initier les réactions d'oxydation. Les valeurs calculées sont de 303 kJ/mol pour CrN, 316 kJ/mol pour $Cr_{0.78}Si_{0.22}N$ et 333 kJ/mol pour $Cr_{0.67}Si_{0.33}N$.

Pour conclure, il paraît indéniable que l'ajout de silicium au nitrure de chrome aboutit à une augmentation des caractéristiques des matériaux tant du point de vue des propriétés mécaniques, que des propriétés tribologiques, ou physico-chimiques. Il existe cependant des disparités importantes dans les résultats de la littérature, par exemple sur les mécanismes entrant en jeu lors de frottements sévères.

1.2.3. CrAlN

A l'instar de CrSiN qui a suivi l'évolution de TiSiN, les revêtements CrAlN ont été développés dans la continuité des films base titane comme TiAlN. L'intérêt principal d'une addition d'aluminium est le gain obtenu en résistance à l'oxydation. La clé de ce type de structure est ainsi d'incorporer un maximum d'aluminium tout en conservant la structure cubique à faces centrées propre à CrN. La synthèse de CrAlN remonte au début des années 1990 avec l'équipe de Knotek ([85], [86]). Dans la littérature, les revêtements ternaires CrAlN sont essentiellement obtenus par pulvérisation magnétron ([87], [88], [89], [90], [91], [92], [93]) et par évaporation par arc cathodique ([94], [95], [96], [97], [98]).

La structure des revêtements CrAlN est semblable à celle de TiAlN. Elle est composée d'une solution solide de substitution entre les atomes de chrome et d'aluminium. Il est néanmoins possible d'incorporer une plus grande quantité d'aluminium et des concentrations de 77 % sont reportées dans la littérature [99]. Dans le cas général, les concentrations en aluminium inférieures à 70 % conduisent à une structure cubique à faces centrées de type NaCl [92], au-delà, la structure devient hexagonale [100]. Dans le domaine de stabilité du système cubique à faces centrées, l'ajout d'aluminium à CrN s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille due à la substitution du chrome par l'aluminium.

Pour les concentrations inférieures à 70 %, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que CrAlN est un candidat exceptionnel pour des applications sévères comme l'usinage à grande vitesse. L'étude de Spain et al. [101] fait état des meilleures caractéristiques de CrAlN pour la plupart des propriétés fonctionnelles. Par exemple, on trouve des valeurs de dureté de 56 GPa pour CrAlN, contre 53 GPa pour TiAlN. CrN et TiN étant quant à eux évalués respectivement à 34 et 36 GPa. D'autres valeurs de dureté ont été reportées dans la littérature à des niveaux inférieurs (entre 30 et 40 GPa), mais qui restent élevées et très supérieures à CrN ([97], [92]). De même, la résistance à l'usure est systématiquement augmentée par rapport à TiAlN. Ding et al. estiment que le gain sur les volumes usés est d'un facteur 3 [102]. Spain et al [101] vont même juger le volume d'usure de CrAlN après des essais tribologiques à sec, *non mesurable*. Mo et al. [94] qui font des observations similaires, attribuent ce meilleur comportement tribologique à une résistance à l'oxydation plus élevée couplée à une plus faible tendance à la fracturation. Les essais conduits en conditions industrielles révèlent également une durée de vie 2 à 3 fois plus importante que TiN et TiCN [101].

CrAlN présente une très bonne résistance à l'oxydation avec une température critique d'oxydation augmentée par rapport à CrN de 800°C à 950°C. De plus, les cinétiques d'oxydation sont diminuées dès les plus faibles ajouts d'aluminium [99]. Reither et al. ont également étudié la stabilité thermique de la structure CrAlN sur la plage de température 700°C – 1200°C. Les auteurs mettent en évidence plusieurs mécanismes de démixtion de phases en fonction de la température et de la concentration en aluminium (figure 7-a).

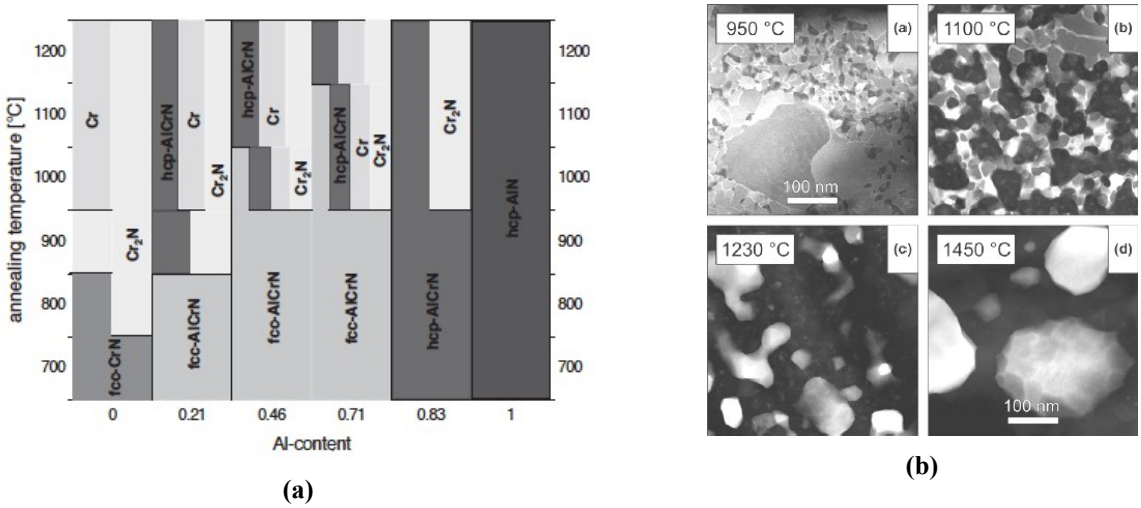


figure 7 : (a) schéma représentant les domaines de stabilité thermique de CrAlN en fonction de la teneur en aluminium [99], (b) clichés STEM en mode HAADF d'un échantillon $Al_{0,7}Cr_{0,3}N$ après une série de recuits entre 950°C et 1450°C sous vide [98].

Les différentes réactions sont toujours les mêmes, mais sont décalées en température en fonction de la concentration en aluminium, qui permet ainsi de stabiliser la structure. Les auteurs résument ces décompositions en trois étapes : transformation cristallographique de CrAlN-cfc en CrAlN-hc, puis ségrégation de Cr_2N, et enfin ségrégation de Cr. Ces résultats sont corroborés par Willman et al. [98] qui ont suivi l'évolution de la structure de CrAlN, contenant 70 % d'aluminium, en fonction de la température de recuit. Leurs observations par microscopie électronique en transmission montrent clairement la présence des différentes phases (figure 7-b). L'augmentation de température jusqu'à 950°C engendre la précipitation de grains riches en AlN (en noir). L'étape ultime de cette transformation, à 1450°C, étant l'enrobage total des grains blanc, qui sont composés de Cr_2N-hc et de Cr-cs à cette température, par une matrice AlN-w. Les auteurs attribuent la stabilité de la phase CrAlN initiale, qui est détectée jusqu'à 1140°C, aux liaisons Cr-N qui seraient stabilisées par l'aluminium incorporé.

CrAlN semble ainsi être un revêtement extrêmement durable et adapté à des conditions sévères. La plupart des études attribuent ces caractéristiques à la présence d'aluminium qui permet de renforcer et de stabiliser les liaisons chimiques à l'intérieur de la structure. La décomposition isostructurale observée pour TiAlN, et qui est à l'origine du phénomène de *age hardening* [103], ne semble pas intervenir pour ce matériau. Néanmoins, il est envisageable que les nombreuses décompositions et transformations que subit ce revêtement face aux traitements thermiques participent aux excellentes propriétés du matériaux [98], [104].

1.3. Conclusion et comparaison des couches

Depuis les premiers dépôts durs TiN, les avancées dans le domaine des couches minces pour des applications sévères n'ont cessé d'accroître la durée de vie des matériaux. Plusieurs concepts ont ainsi été développés.

La voie la plus simple pour l'accroissement de la durabilité d'une pièce revêtue est de choisir le matériau en fonction de la sollicitation envisagée. Une illustration de cette démarche est l'emploi du nitrure de chrome, à la résistance à l'oxydation élevée, en remplacement du nitrure de titane. Cette approche, qui peut paraître simpliste, est néanmoins efficace lorsque l'on compare les caractéristiques de TiN et CrN reportées dans la littérature (Tableau 1).

Les autres solutions présentées lors de ce chapitre sont d'abord basées sur des considérations chimiques. Ainsi, l'introduction de silicium permet d'augmenter la plupart des propriétés fonctionnelles des revêtements, par modification de la structure initiale monophasée CrN, en une structure biphasée nanocomposite. La formation d'une matrice amorphe de type Si_3N_4 permet de limiter les phénomènes de diffusion et ainsi de garantir une meilleure stabilité de la structure. De même, l'addition d'aluminium à CrN permet d'atteindre des caractéristiques très élevées en terme de durabilité. Ce système, différent des nanocomposites, utilise la stabilité des liaisons chimiques Al-N et les propriétés de passivation de l'aluminium pour accroître la durée de vie des revêtements.

Tableau 1 : comparaison des propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à l'oxydation des couches TiN, CrN, CrSiN et CrAlN reporté dans la littérature, modifié d'après [105].

		TiN	CrN	CrSiN	CrAlN
dureté (GPa)	**min**	**18**	**15**	**14**	**30**
	max	**56**	**39**	**34**	**56**
	moy	**28**	**25**	**25**	**40**
module d'Young (GPa)	**min**	**400**	**280**	**280**	**400**
	max	**500**	**300**	**310**	**500**
	moy	**480**	**290**	**300**	**450**
coefficient de frottement	**moy**	**1**	**0,5**	**0,4**	**0,5**
taux d'usure (mm^3/N.m)	**moy**	**$1,1 . 10^{-4}$**	**$8,0 . 10^{-6}$**	**$4,0 . 10^{-6}$**	**$2,0 . 10^{-6}$**
température critique (°C)	**moy**	**550**	**725**	**900**	**950**
énergie d'activation (kJ/mol)	**moy**	**190**	**290**	**310**	**-**

Les dernières générations de matériaux tentent de combiner les propriétés intrinsèques de différents films associés au sein d'un multicouches. Dans ce cas, les caractéristiques du matériau final intègrent les propriétés individuelles de chaque couche, et associent un rôle bénéfique dû à la synergie attribuée aux interfaces.

Toutes ces avancées technologiques sont à la croisée de deux voies en constante évolution :

- le développement de procédés de dépôts innovants,
- la compréhension des mécanismes de dégradation.

Par cette approche, il est ainsi possible d'adapter au mieux les propriétés fonctionnelles des matériaux en vue d'une application définie. Il paraît ainsi indispensable d'intégrer une vision multi-phénoménologique dans les études sur le sujet afin de prendre en compte les dégradations de natures différentes auxquelles un matériau est soumis.

Dans la suite du manuscrit, nous tenterons d'appliquer cette démarche afin de définir un lien entre *structure - résistance à l'oxydation - propriétés mécaniques*.

2. Méthodologie expérimentale

2.1. Le procédé d'évaporation par arc cathodique

2.1.1. Généralités

2.1.1.1. Les dépôts sous vide

Depuis les ornementations de l'antiquité jusqu'aux dépôts actuels sous vide, les couches minces font parties de notre quotidien. La fonction de base d'une couche déposée sur une surface est d'apporter une valeur ajoutée à une pièce "brute", que ce soit pour des considérations d'esthétisme ou de protection.

De nos jours, les dépôts sous vide représentent une technologie incontournable dans l'industrie ou la recherche pour l'élaboration de matériaux complexes. Cette technique se présente également comme une alternative au remplacement des dépôts réalisés par voie aqueuse préjudiciables pour l'environnement. Il existe deux grandes familles de dépôts sous vide caractérisées par la nature ou l'état physique des précurseurs mis en œuvre. Les techniques dites CVD, pour Dépôts Chimiques en phase Vapeur, utilisent des précurseurs liquides ou gazeux et les techniques PVD, pour Dépôts Physiques en phase Vapeur, des précurseurs solides.

Par la suite, nous nous limitons à la description de la technique de dépôt par PVD. Pour autant, quel que soit l'état du ou des précurseurs, le principe d'une séquence de dépôt peut être décrit en trois étapes principales. La première est représentée par la création de la matière première, par le biais d'un gaz injecté directement ou résultant d'une évaporation dans le cas de la CVD, et par la pulvérisation ou l'évaporation de la cible pour la PVD. La seconde étape consiste en le transport de la matière vers l'objet à revêtir appelé substrat. Enfin, la dernière étape s'exprime par la formation des espèces en surface du substrat.

Il existe de nombreuses sous-catégories, dans les techniques de dépôt PVD, selon le moyen mis en œuvre pour obtenir la vapeur. Le but de cette étape étant de fournir l'énergie nécessaire à la

sublimation du précurseur, plusieurs approches sont envisageables. La plus simple est d'apporter l'énergie nécessaire par voie thermique en chauffant le précurseur sous vide jusqu'à atteindre la température d'évaporation du matériau. D'autres possibilités, faisant intervenir des phénomènes de bombardement de différentes natures, sont couramment employées. Le bombardement photonique, qui peut être illustré par l'ablation laser, utilise l'énergie issue de photons incidents. Dans le cas d'un bombardement ionique ou électronique, utilisant un canon à ions ou électrons, les atomes du précurseur sont éjectés par le faisceau incident qui entre en collision avec la surface. Enfin, il est possible d'utiliser une décharge électrique, ce qui peut être apparenté à un bombardement ionique. Dans ce dernier cas, l'évaporation du matériau est engendrée par la création d'un arc électrique entre une anode et une cathode-cible qui conduit à pulvériser localement le matériau cible. Ce dernier procédé, appelé évaporation par arc cathodique (cathodic arc evaporation PVD, CAE-PVD), est retenu pour cette étude.

Selon l'atmosphère utilisée, la synthèse peut être obtenue en mode dit réactif ou non. La vapeur formée, qui est composée d'atomes neutres, d'électrons mais surtout d'ions peut alors réagir chimiquement avec un gaz et former l'espèce à déposer.

2.1.1.2. Principe de l'évaporation par arc cathodique

Comme pour la plupart des revêtements synthétisés par PVD, l'équipement standard d'une chambre de dépôts CAE-PVD est composé d'une enceinte à vide, d'un groupe de pompage secondaire, d'un générateur de courant continu ou éventuellement pulsé, des sources d'évaporation et d'un porte-substrats la plupart du temps polarisable (figure 11).

Le principe de l'évaporation par arc cathodique est d'utiliser un arc électrique comme source d'énergie pour permettre l'évaporation d'un matériau (cible) jouant le rôle de cathode. Généralement, la cible est refroidie afin de garantir la stabilité de l'arc électrique et éviter un échauffement excessif. Concrètement, l'amorçage de l'arc est réalisé par séparation d'un contact cathode – électrode auxiliaire (trigger), après mise sous faible tension - forte intensité de l'ensemble. Après la phase d'amorçage, l'arc est auto-entretenu. La figure 8 présente les différents éléments constituant l'évaporateur.

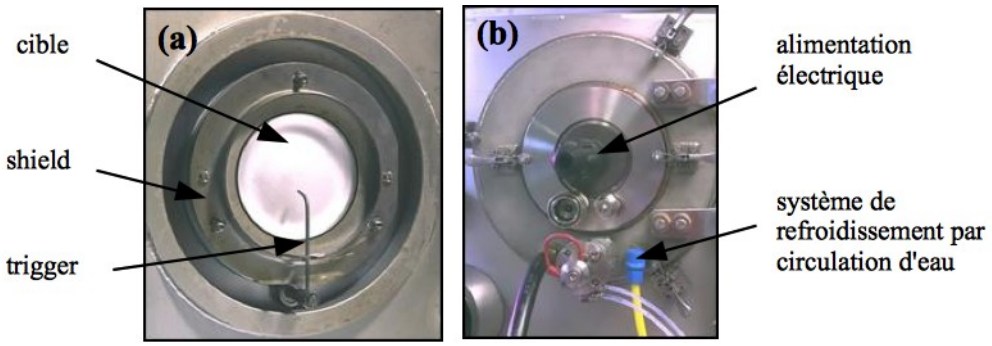


figure 8 : (a) évaporateur CAE-PVD, face interne avec cible et trigger et (b) face externe avec alimentation et système de refroidissement.

Les phénomènes intervenant lors de la décharge sont complexes et ont été étudiés par de nombreux auteurs ([106], [107], [108]). La notion d'arc au singulier est réductrice et occulte la dynamique globale du système qui est constitué d'une multitude de micro-arcs générés sur des spots. Dans un spot réside toute la physique de l'évaporation de matière. En effet, après rupture brutale du contact cible – trigger, le spot devient le lieu d'une forte émission de lumière, de matière liquide et d'un jet de vapeur métallique (figure 9). Les collisions inélastiques, entre les électrons émis et les atomes du nuage de vapeur, créent des ions positifs qui constituent un plasma dense. Les électrons, qui présentent une mobilité plus importante que les ions, sont confinés dans une zone proche de la cathode, formant ainsi une région de charge d'espace négative. Les ions forment quant à eux une région de charge d'espace positive. Sous l'effet de la différence de potentiel entre les régions de charge d'espace de signes opposés, une partie des ions est accélérée et impacte la cible (le reste des ions étant accélérés vers les substrats qui sont portés à un potentiel négatif). Ce bombardement ionique intense de l'ordre de 10^8 à 10^9 A/cm² [109] aboutit à la création d'un nouveau spot qui devient une nouvelle source d'émission. Ce phénomène de cascade est à l'origine de l'auto-entretien de l'arc.

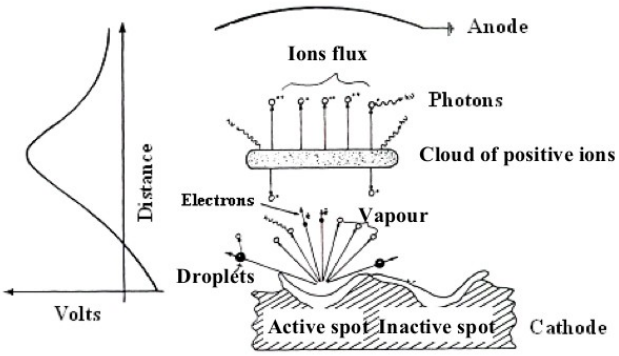


figure 9 : mécanismes d'évaporation en CAE-PVD [109].

De par la nature équipotentielle des micro-arcs, ces derniers ont tendance à se repousser et à se répartir de manière aléatoire sur la surface de la cathode. Afin de limiter l'extinction des arcs et d'augmenter l'homogénéité de l'érosion de la cible, plusieurs solutions sont couramment employées. Un dispositif simple consiste en l'utilisation d'un anneau de fer doux, ou shield (figure 8), relié à la masse de l'appareil, et permettant la création d'une tension d'autopolarisation négative qui repousse les électrons vers le centre de la cible. Une autre solution repose sur l'emploi d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique qui permet de maîtriser le déplacement des arcs par l'intermédiaire de la force de Lorentz. La compilation de tous ces mécanismes produit l'effet d'un arc unique, circulaire, et animé d'un mouvement apparent de la périphérie de la cathode vers son centre.

L'émission de vapeur est fortement influencée par les conditions expérimentales comme la nature du ou des matériaux à évaporer, le courant d'arc ou encore la pression partielle des gaz réactifs. L'influence de ce dernier paramètre s'explique par l'empoisonnement progressif de la cible lors des phases de dépôts. En effet, la majorité du plasma étant concentrée à une distance très proche de la cible, une partie des gaz est ionisée et bombarde la cible selon le même procédé que les éléments métalliques. Des réactions chimiques peuvent alors être initiées directement à la surface de la cible et des implantations atomiques sont également possibles. Ces transformations aboutissent à modifier la chimie de surface du matériau à évaporer, sa vitesse d'érosion et donc l'émission de vapeur.

2.1.1.3. Atouts et faiblesses

La technique de dépôt CAE-PVD présente de nombreux avantages liés à son mécanisme d'évaporation. L'atout principal de cette méthode réside dans l'énergie pouvant être transférée au plasma. En effet, comparée à d'autres procédés de synthèse par faisceaux d'électrons ou par pulvérisation cathodique qui permettent d'atteindre respectivement des taux d'ionisation de l'ordre du dixième et de la dizaine de pourcents, l'évaporation par arc cathodique est caractérisée par des taux d'ionisation élevés, supérieurs à 80% avec des énergies entre 10 et 100 eV [109]. Ces hautes énergies permettent notamment, d'augmenter les vitesses de dépôt, de réaliser des décapages ioniques et métallique *in situ* avant dépôt, mais également de former des couches de transition en extrême surface des substrats en implantant des atomes des matériaux à déposer. Cette sous-couche modifiée renforce considérablement l'interface revêtement / substrat, et se traduit par une adhérence très élevée.

Paradoxalement, l'inconvénient majeur de ce procédé provient également des importantes énergies mises en jeu. En effet, au cours d'une décharge, le point d'impact sur la cible reçoit un tel flux d'énergie qu'un cratère de métal fondu est souvent généré. Les pressions locales engendrent la projection de microgouttelettes (droplets), qui sont éjectées dans l'enceinte de dépôt ou implantées dans les revêtements en croissance [110]. Cet amas de matière génère des défauts de croissance au sein des revêtements, mais également des modifications chimiques et microstructurales locales susceptibles d'altérer leurs propriétés (figure 10).

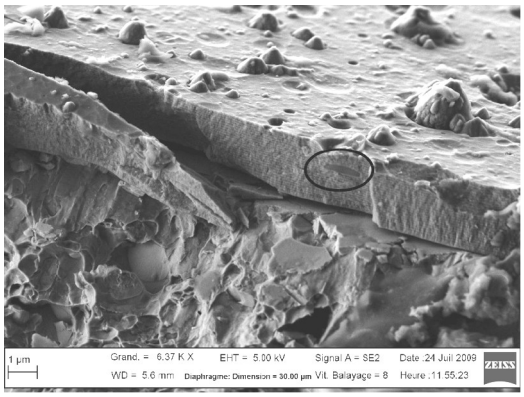


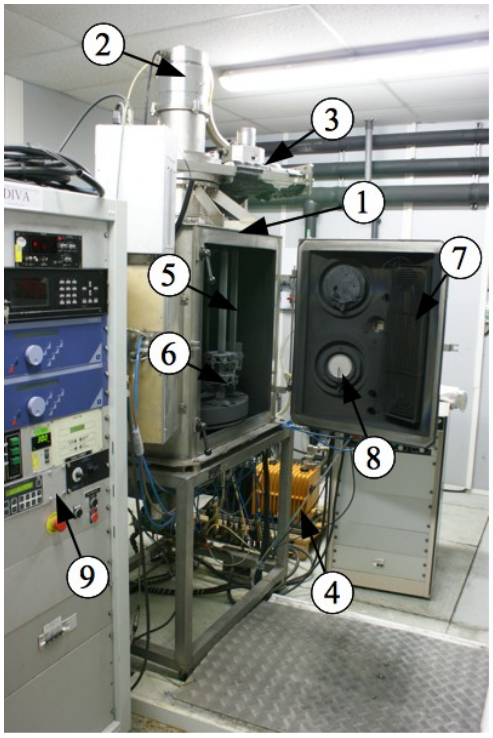
figure 10 : micrographie (MEB) en coupe d'un échantillon multicouches CrN-CrAlN. On distingue la présence de droplets, en surface et dans l'épaisseur du revêtement (cercle), qui créent des défauts de croissance.

L'émission de gouttelettes est, en outre, liée aux caractéristiques thermiques de la cible. Ainsi, elle est d'autant plus favorisée que sa température de fusion est faible. Ce paramètre devient très difficile à contrôler lors de l'emploi de cibles mutiphasées contenant un élément fusible associé à un élément réfractaire, comme du chrome et de l'aluminium par exemple. Il existe cependant des solutions pour limiter l'implantation de droplets dans les dépôts ([111], [112], [113]). La stratégie adoptée consiste à séparer le flux de plasma du flux de droplets orienté sous des angles (de 0° à 30°) mesurés communément par rapport à la surface de la cible. L'utilisation de filtres droits, coudés, avec ou sans application d'un champ magnétique supplémentaire sont des méthodes efficaces qui peuvent être mise en œuvre.

2.1.2. Présentation du dispositif de dépôt

Les dépôts sont intégralement réalisés au Laboratoire des Technologies des Surfaces du CEA de Grenoble. Le dispositif utilisé est un réacteur PVD-DIVA, développé par l'entreprise PLASSYS et présenté à la figure 11.

Il est important de souligner que l'accent est porté sur l'optimisation de revêtements synthétisés en conditions industrielles. En effet, le système DIVA est une machine pilote industrielle d'une dizaine d'années qui a déjà montré son efficacité ([114], [115]).



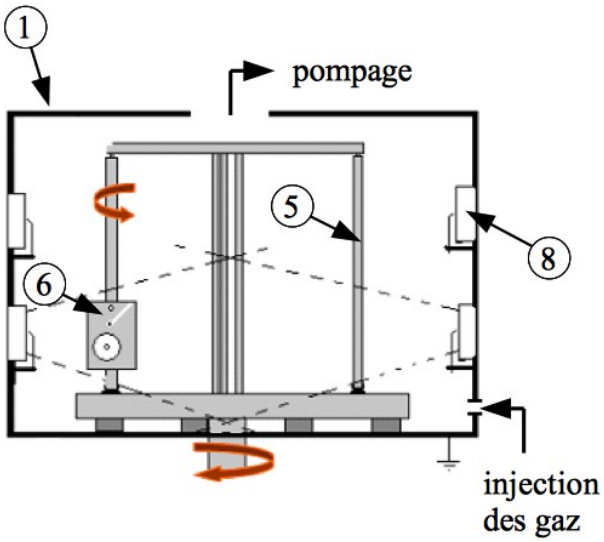


figure 11 : réacteur de dépôt PVD DIVA

1 : enceinte à vide, 2 : pompe turbomoléculaire, 3 : vanne de régulation de pression, 4 : pompe à palettes, 5 : porte-substrats rotatif et polarisable, 6 : échantillons, 7 : dispositif de chauffage radian, 8 : cible et évaporateur, 9 : système de pilotage de la pression, des arcs et du porte-substrats.

2.1.2.1. Enceinte de dépôt

Le réacteur est équipé d'une enceinte à double parois pour permettre son refroidissement par circulation d'eau. Le volume total de l'enceinte, environ 0,7 m^3, permet de réaliser des chargements de pièces conséquents, préfigurant une configuration industrielle. Le bâti est équipé d'un système de pompage primaire (pompe à palettes) et secondaire (pompe turbomoléculaire). Chaque cycle de pompage de l'enceinte dure en moyenne une douzaine d'heures et permet d'atteindre un vide limite de l'ordre de 5.10^{-5} mbar. L'enceinte dispose de deux systèmes de chauffage par effet joule pour permettre la mise en température des substrats.

2.1.2.2. Porte-échantillon et polarisation

Le porte-échantillons métallique permet de polariser les pièces à une tension négative. En effet, la polarisation (ou bias) joue un rôle incontournable durant la phase de dépôt car elle permet d'accélérer les ions générés par les cibles. Couplée avec la température de dépôt, la polarisation permet d'influer sur la structure, ce qui contribue à la bonne adhérence des couches en jouant sur le couple : flux de matière incident et migration des atomes en surface du substrat. Ces deux paramètres sont en effet primordiaux dans les mécanismes de germination-croissance du film.
Le porte-échantillon autorise également plusieurs configurations cinématiques (simple, double ou triple rotation) des échantillons. Ces différents modes de rotation permettent de maîtriser au mieux l'homogénéité des couches et de minimiser l'effet de périodicité lié à la position des échantillons. Dans notre cas, du fait de l'encombrement des pièces, nous avons opté pour une double rotation à une vitesse de 3 tr/min.

2.1.2.3. Cathodes

Les cathodes mises en œuvre dans ce travail de thèse ont été spécifiquement conçues pour notre équipement. Elles ont été développées et fournies par l'entreprise PLANSEE. Deux types de cathodes nous ont été remis contenant ou non du silicium (figure 12).

figure 12 : cible CAE-PVD classique (gauche) et montage développé par PLANSEE (droite).

Pour les dépôts de nitrure de chrome et base aluminium (CrAlN et multicouches CrN-CrAlN), des cibles classiques d'évaporation par arc ont été utilisées. Les cibles Cr et Al/Cr (60/40) ont un diamètre de 106 mm pour une épaisseur de 25 mm et sont obtenues par métallurgie des poudres, autrement dit, par broyage, mélange puis frittage des métaux Cr et Al.

Les cibles utilisées pour les dépôts base silicium (CrSiN et multicouches CrN-CrSiN) sont des cibles biphasées Cr + Cr_3Si, le taux de silicium étant ajusté en fonction du ratio Cr_3Si/Cr. Pour ces dernières, un montage spécial est utilisé. En effet, la difficulté à fritter des mélanges contenant une forte charge de silicium (jusqu'à 20 %) induit une limite géométrique à la taille des cibles. De plus, la présence du composé défini Cr_3Si tend à diminuer leur résistance mécanique. Pour ces raisons, nous ne pouvons pas utiliser le système de fixation conventionnel des cibles. PLANSEE a ainsi développé un système original de porte-cible qui permet de limiter l'épaisseur des cibles à fritter. La fixation de la cible sur le porte-cible est assurée par un anneau en molybdène vissé autour de la cible. Ce dernier permet également d'augmenter le confinement de l'arc sur la cible de par son faible coefficient d'émission d'électrons secondaires [116].
L'élaboration des cibles par la métallurgie des poudres est une méthode efficace mais qui présente, en revanche, l'inconvénient d'introduire des impuretés par le biais des ajouts de frittage. PLANSEE indique ainsi comme principales impuretés, du fer, de l'oxygène et du carbone. De ce fait, les cibles ont une pureté d'environ 99,7 %.

2.1.2.4. Substrats

L'application première de cette recherche étant l'industrie des outils de coupe, les revêtements sont déposés sur des matériaux base acier. La principale différence entre les substrats est leur géométrie qui est adaptée aux différentes caractérisations mises en œuvre par la suite.
Trois types d'acier sont employés :

- acier HSS M2 de 3,5 mm d'épaisseur (MEB, DRX, XPS, SDL, ATG, nanodureté) de composition précisée dans le Tableau 2,
- acier inox 316L : feuillard de 100 µm d'épaisseur (MET, micro-traction, contraintes internes),
- acier Z200C12 : billes 10 mm de diamètre (essais tribologiques).

Tableau 2 : composition de l'acier HSS M2.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W
0,86 à 0,94	0,45	0,4	0,03	0,03	3,80 à 4,50	4,70 à 5,20	-	1,70 à 2,10	5,90 à 6,70

Après découpe, les arêtes et angles vifs des substrats sont chanfreinés et une gamme de polissage au papier SiC (80 à 4000) est réalisée.

2.1.3. Séquence et conditions de dépôt

Une séquence de dépôt peut être divisée en trois étapes principales résumées ci-dessous :

- nettoyage *ex situ* des échantillons,
- nettoyage *in situ* des échantillons,
- réalisation du dépôt.

Comme l'exigent tous les procédés de traitement de surface, la phase de préparation de surface est primordiale et conditionne le succès ultérieur du film déposé. En effet, de la qualité de la surface initiale du substrat nu, dépend la future interface dépôt / substrat qui conditionne l'adhérence globale du film. Cette dernière peut être fortement affectée par la présence de composés de types hydrocarbures ou de graisses issus des étapes antérieures d'usinage, ou simplement par la présence de couches d'oxydes natifs à la surface des pièces. Il est donc indispensable de procéder à un nettoyage total des pièces avant dépôt.

La première phase de nettoyage débute par un polissage de finition au papier SiC 4000, suivi d'un dégraissage des pièces à l'acétone au bain à ultrasons pendant 15 minutes. Les substrats sont rincés à l'éthanol puis séchés.

La deuxième phase de nettoyage précède l'étape de dépôt. Elle est utilisée directement au sein de l'enceinte sous vide, à la température de dépôt (350°C). Afin d'éliminer toute trace de polluants organiques, un décapage ionique est tout d'abord réalisé. Ce décapage consiste à utiliser l'énergie d'ions incidents, accélérés par un fort champ électrique, pour décaper la surface des échantillons. Le décapage ionique est effectué sous plasma d'argon et hydrogène à une pression de 3 Pa pendant 30 minutes. L'hydrogène étant introduit pour ses propriétés réductrices, ce sont essentiellement les ions Ar^+ qui sont utilisés pour leurs propriétés balistiques. La tension de polarisation durant toute la phase de décapage est de – 650 V.

La dernière étape de nettoyage consiste en un décapage métallique des substrats. Cette méthode, qui est propre à la technique de CAE-PVD, utilise l'énergie des ions métalliques générés par la cathode sous gaz neutre. Le but est d'évaporer la cathode, comme dans le cas d'un dépôt, et d'accélérer les ions émis avec une énergie cinétique telle que l'extrême surface des substrats s'en

trouve pulvérisée. Cette étape présente plusieurs avantages. En ce qui concerne les substrats, les ions incidents permettent d'éliminer la couche superficielle d'oxyde, mais également d'implanter des atomes dans un faible volume proche de la surface. Ce dernier point permet de préparer une surface d'accroche encline à la croissance de la couche ultérieure et d'accroitre l'adhérence des futurs revêtements. Côté cibles, la pulvérisation pré-dépôt permet de régénérer leurs surfaces qui subissent une contamination atmosphérique lors de l'ouverture de l'enceinte. Du point de vue des paramètres expérimentaux, le décapage métallique est effectué sous une pression d'argon de 0,2 Pa pendant 5 minutes et pour une polarisation de – 600 V.

Finalement, le dépôt est réalisé. Afin d'optimiser l'adhérence, une couche d'accroche de chrome est intercalée entre le revêtement et le substrat. Les principaux paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau 3. Une épaisseur de 3 µm est visée pour tous les revêtements en adaptant les temps de dépôt par rapport à la vitesse de pulvérisation des cibles.

Tableau 3 : principaux paramètres de dépôt.

Paramètres	Décapage ionique	Décapage métallique	Dépôt
Pression	3 Pa	0,2 Pa	1 Pa
Débit	Ar = 80 sccm H_2 = 70 sccm	Ar = 10 sccm	N_2 = 200 sccm
Bias	- 650 V	- 600 V	- 100 V
Température	350°C	350°C	350°C
Courant cible	-	100 A	80 – 120 A
Tension cible	-	20 V	≈ 20 V
Vitesse rotation	-	3 rpm	3 rpm
Durée	30 min	5 min	70 – 175 min

2.2. Caractérisation chimique et structurale

L'étude structurale de couches minces n'est pas aisée. En effet, par couche mince, on entend une couche de quelques micromètres d'épaisseur. Le premier obstacle qui se pose est l'analyse de telles épaisseurs. De plus, dans le cas particulier des films nanocomposites, la coexistence de deux phases (nano-grains + matrice) soulève un nouveau problème d'échelle : la dimension nanométrique des grains couplée à la faible fraction volumique de la matrice souvent amorphe.

Toutes ces considérations sont à prendre en compte dans la perspective d'une analyse complète du matériau. L'emploi de techniques de caractérisations croisées s'impose alors.

2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation couramment employée en science des matériaux, c'est pourquoi seuls les fondamentaux de la technique sont considérés.
La DRX est basée sur le phénomène de diffraction d'un rayonnement électromagnétique sur les plans cristallins d'un matériau. Pour être diffracté, ledit faisceau doit posséder une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires, d'où le recours au rayonnement X. La diffraction ne concerne que les matériaux cristallisés, ainsi, toute phase amorphe ne pourra pas être détectée par ce biais. Cette technique permet d'accéder à diverses informations relatives à la structure cristallographique d'un matériau, l'orientation des grains, leur dimension moyenne, leur état de contrainte...
Le principe de la méthode est basé sur la loi de Bragg qui établit la relation entre la distance des plans interréticulaires de mêmes indices de Miller (indices hkl), l'angle d'incidence, la longueur d'onde du rayonnement X et l'ordre de diffraction. Cette relation est illustrée par l'équation suivante :

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\,\lambda$$

avec : d_{hkl}, la distance entre 2 plans consécutifs d'indice de Miller hkl,

θ, l'angle de d'incidence,

λ, la longueur d'onde du rayonnement,

n, l'ordre de diffraction.

La mesure consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre le rayon incident et la normale à l'échantillon. Le mode de fonctionnement le plus classique est le montage en configuration Bragg - Brentano (θ-2θ) (figure 13), où l'angle entre le faisceau incident et la normale de l'échantillon est égal à l'angle entre le détecteur et la normale de l'échantillon.

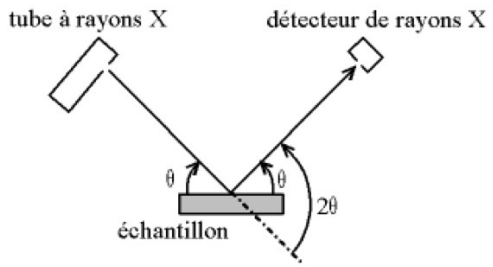


figure 13 : montage Bragg-Brentano utilisé en diffraction des rayon X.

Dans le cas d'étude de couches minces, ce montage n'est pas forcément le plus adapté. En effet, dans cette configuration, la profondeur de pénétration des rayons X qui dépend de l'angle incident, tend à augmenter. La conséquence directe est que les rayons X pénètrent jusqu'au substrat, métallique dans notre cas. Le diffractogramme prend donc en compte une contribution du substrat qui peut masquer certains pics relatifs au revêtement. Une solution alternative consiste à travailler en incidence rasante. A l'idéal, la faible inclinaison du faisceau ne sonde qu'une épaisseur inférieure à celle du revêtement. Pratiquement, cela revient à fixer un angle incident faible et de balayer les angles diffractés avec le détecteur mobile. L'utilisation de ce montage spécifique ne modifie pas la méthode de dépouillement du diffractogramme.

En plus de la caractérisation des plans cristallins, il est possible d'estimer la taille des grains. Deux méthodes sont utilisées dans cette étude.

La première utilise la loi de Debye-Scherrer qui donne une valeur moyenne de la taille des grains en fonction des plans observés.

$$d_{hkl} = \frac{0{,}89\,\lambda}{b\cos\theta}$$

avec : d_{hkl}, la taille moyenne des cristallites dans la direction hkl,

b , la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction,

θ, l'angle de d'incidence,

λ, la longueur d'onde du rayonnement.

La seconde méthode est basée sur un affinage des pics de diffraction par la méthode de Rietveld. Celle-ci consiste à simuler un diffractogramme théorique à partir de structures cristallographiques issues des fiches JCPDS (groupe d'espace). Les paramètres du modèle (taille

de cristallites, rapport des intensités, paramètre de maille, déformations) sont ensuite ajustés de manière à ce que le modèle soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Les paramètres sont modifiés en utilisant le logiciel Topas-R avec le module *fundamental parameter* qui nécessite de connaître la géométrie de l'appareillage.
Tous les diffractogrammes sont acquis sur un diffractomètre *Bruker D8 advance* équipé d'une anticathode de cuivre (λ = 1,5419 Å) pour une incidence de 1° et une fente de coupure du faisceau incident de 0,2 mm.

2.2.2. Microscopies électroniques

2.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage en mode haut vide

La microscopie électronique à balayage (MEB) exploite les effets des interactions électrons - matière. Un faisceau d'électrons accélérés sous haute tension est focalisé et bombarde la surface d'un échantillon. A chaque point d'impact est associée l'émission de différentes espèces :

- des électrons secondaires,
- des électrons rétrodiffusés,
- des électrons Auger,
- des photons de différents niveaux d'énergie (X, visible).

L'utilisation d'un détecteur spécifique à l'un de ces signaux fournit un signal électrique proportionnel. Celui-ci est ensuite synchronisé avec un système de visualisation, ce qui aboutit à la formation d'une image électronique.
Différents modes d'imagerie peuvent être générés selon le choix des espèces détectées. En pratique, les électrons secondaires et rétrodiffusés représentent la majorité des espèces émises.
Les électrons secondaires sont des espèces de faible énergie qui sont issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaire et le nuage électronique d'un atome. Concrètement, un électron secondaire est un électron qui est éjecté de son orbite par un électron incident. Du fait de leur faible niveau d'énergie, seuls les électrons secondaires émis dans un volume proche de la surface peuvent s'extraire de la matière et être détectés. Ce type d'électrons donne accès à une information topographique de la surface. De par le positionnement du détecteur dans la chambre

du MEB, tous les électrons secondaires ne peuvent pas être collectés et des effets d'ombrage sont possibles.

Les électrons rétrodiffusés sont, quant à eux, des électrons de plus haute énergie qui résultent d'une diffusion vers l'arrière lorsqu'un électron primaire passe très près du noyau d'un atome. Du fait de leur énergie élevée, les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important que les électrons secondaires. La production de retrodiffusés dépend fortement du numéro atomique de l'élément analysé. Ce signal permet d'obtenir une information chimique sur la nature des phases.

Il est également possible de s'intéresser aux photons X émanant des interactions électrons - matière. Considérant ce type de particules, on parle alors d'analyse EDS pour *Energy Dispersive Spectroscopy*. Un spectre de fluorescence est enregistré et renseigne sur la composition chimique élémentaire des phases présentes. La synchronisation de cette information avec le déplacement du faisceau électronique en surface de l'échantillon permet d'obtenir une cartographie élémentaire de l'échantillon.

Les observations sont réalisées sur un MEB *Philips XL30* équipé d'une pointe FEG.

2.2.2.2. MEB en mode environnemental

La microscopie électronique est certes un outil puissant mais, de par son fonctionnement, elle induit des limitations pour l'observation d'échantillons spécifiques. Les principaux obstacles auxquelles l'utilisateur doit faire face sont le vide poussé, qui ne permet pas d'observer des échantillons organiques ou vivants, et le fait que l'échantillon doit être conducteur pour éviter les effets de charges. Ces considérations ont motivé l'amélioration de la technique et ont abouti au développement de la microscopie électronique à balayage en mode environnemental (Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM).

Deux avancées techniques sont à la base de l'ESEM. La première est le pompage différentiel qui permet de maintenir le canon à électrons sous un vide poussé tout en ayant une pression de quelques centaines de Pascals dans la chambre d'observation. La seconde concerne le mode de détection. Il est en effet nécessaire d'utiliser un détecteur qui puisse fonctionner sous une pression de vapeur, tout en collectant assez d'électrons pour permettre l'imagerie. L'idée est de se servir de l'atmosphère contenue dans la chambre pour amplifier le signal électronique. Il est ainsi nécessaire de trouver un compromis entre pression de travail et la résolution attendue.

Concrètement, les électrons issus de l'échantillon (secondaires et rétrodiffusés en particulier) ionisent les atomes composant la vapeur. Les décharges successives en cascade permettent ensuite l'amplification du signal. Simultanément, les ions positifs ainsi créés, permettent l'écoulement des charges piégées en surface de l'échantillon. Il est ainsi possible d'observer des échantillons isolants et / ou sous atmosphère.

Dans notre étude, l'ESEM trouve tout son intérêt pour l'étude *in situ* des phénomènes d'oxydation aux hautes températures [117]. En effet, en couplant l'introduction d'une espèce oxydante dans la chambre avec un chauffage suffisant, il est possible de suivre, en temps réel, les modifications de surface de l'échantillon.

La figure 14 présente l'intérieur de la chambre d'observation.

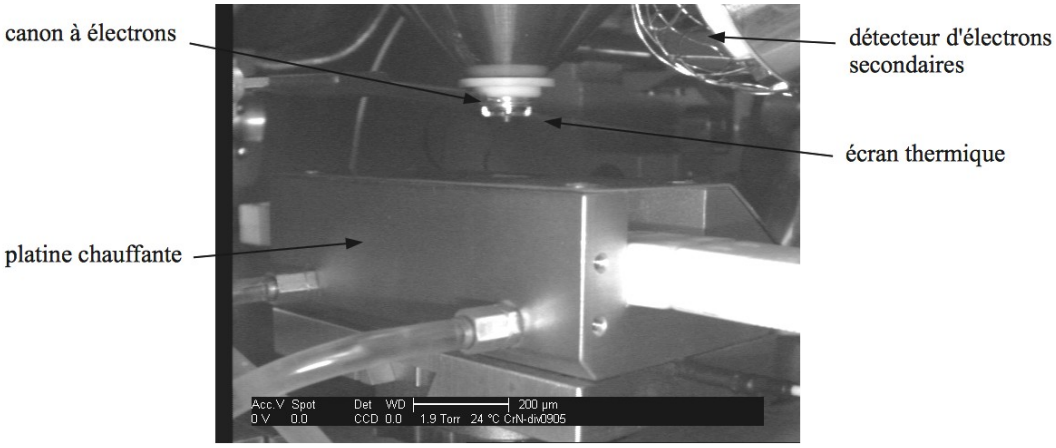


figure 14 : chambre de l'ESEM avec platine haute température.

Les observations sont réalisées sous une pression de quelques centaines de Pascals de vapeur d'eau, de la température ambiante jusqu'à 1000°C. L'emploi d'un écran thermique interdit l'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés ce qui limite l'analyse chimique *in situ*. En outre, le recours au four impose des échantillons de très petite taille (disques de 3 mm de diamètre) qui nécessite l'emploi d'un porte-échantillon dédié.

2.2.2.3. Microscope électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est analogue à la microscopie photonique classique. La différence majeure provient de la nature des « porteurs d'informations ». En microscopie optique, ce sont les photons qui sont condensés sur la zone à observer grâce à un jeu

de lentilles optiques ; en microscopie électronique en transmission, ce sont les électrons. Les lentilles optiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques. Les interactions engendrées par le faisceau d'électrons sont les mêmes que dans le cas d'un MEB, mais on s'intéresse essentiellement aux modifications du faisceau d'électrons incident qui est transmis à travers l'échantillon. Pour ce qui nous concerne, deux principaux modes de fonctionnement sont utilisés :

- le mode direct d'imagerie en champ clair, où l'intensité du faisceau électronique est sensible à l'épaisseur, la densité, la nature chimique ou l'orientation cristallographique de l'échantillon,
- le mode diffraction qui utilise le comportement ondulatoire des électrons. Une image des cristallites ayant donné lieu à la figure de diffraction peut, entre autre, être obtenue par le mode « champ sombre ».

Le fait de pouvoir collecter des électrons après avoir traversé un échantillon implique deux conditions essentielles.
Premièrement, les électrons doivent être suffisamment énergétiques pour pouvoir émerger de la matière. Cela implique des tensions d'accélération élevées, généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de volts jusqu'à plusieurs millions.
Deuxièmement, l'échantillon doit être suffisamment mince pour ne pas absorber tout le faisceau. Ce dernier point crucial représente généralement la difficulté majeure de cette technique. En effet, la fabrication d'un échantillon de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur n'est pas aisée. Plusieurs techniques existent pour amincir un échantillon. Pour information, on peut citer l'amincissement électrochimique, ionique, mécanique, par découpe FIB ou encore par grattage et broyage. En pratique, on utilise souvent une combinaison de plusieurs techniques.
Dans le cas de cette étude, les lames minces sont obtenues à partir de films réalisés sur des lames d'acier 316L de 100 µm d'épaisseur. Le revêtement est déposé uniquement sur une des deux faces de la lame. L'amincissement débute par meulage mécanique, réalisé avec un calowear © (CSM), sur l'arrière de la lame (côté non revêtu) pendant environ 30 minutes et pour une charge normale de 0,5 N avec une suspension abrasive de SiC. Après cette étape, un cratère, d'environ 50 à 80 µm de profondeur et 3 à 4 mm de diamètre est obtenu, puis découpé à l'emporte pièce. Après nettoyage à l'acétone au bain à ultrason, la phase finale de l'amincissement est réalisée à

l'amincisseur ionique par érosion de la surface par des ions Ar^+ (3,5 keV), sous une incidence de 8° pendant 4 heures environ, jusqu'au perçage d'un trou. Le pourtour du trou présente alors une épaisseur très faible de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Afin de quantifier l'effet de la préparation sur la structure des couches minces, des échantillons ont été préparés par simple grattage et broyage, les débris étant prélevés à sec. Cette dernière technique est très simple à mettre en œuvre, mais présente l'inconvénient de perdre l'information relative à l'orientation des grains par rapport au substrat.

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés, un *Jeol 200 CX* et un *Jeol 2010* équipé d'une pointe FEG.

2.2.3. Analyses élémentaires et chimiques

De nombreuses techniques d'analyses par spectroscopie sont couramment utilisées dans le domaine des matériaux. Leur principe fondamental est basé sur la réponse des atomes constituant un matériau à un bombardement électronique, ionique ou photonique plus ou moins énergétique. Ce type d'analyses permet d'accéder à diverses informations liées à la composition chimique des phases, mais également à la nature des liaisons mises en jeu.

2.2.3.1. Spectroscopie par décharge luminescente

La spectroscopie à décharge luminescente (SDL) est l'une des techniques d'analyse les plus utilisées dans l'industrie. En effet, de par sa simplicité de mise en œuvre et son large domaine d'application, elle s'est développée dans des secteurs comme l'automobile, la métallurgie ou encore l'énergie [118]. C'est une technique d'analyse globale dans le sens où la zone analysée est de l'ordre de plusieurs millimètres carrés.

Le principe de fonctionnement de la SDL est basé sur l'émission photonique d'atomes excités. L'échantillon, placé à la cathode du dispositif, subit un bombardement ionique de type pulvérisation cathodique par l'intermédiaire d'un plasma. Cela conduit a une érosion régulière de la surface et à l'émission d'atomes excités. Lors de leur désexcitation, les atomes émettent un rayonnement électromagnétique suivant une longueur d'onde correspondant à leurs niveaux de transition. L'analyse des longueurs d'ondes émises est ensuite réalisée avec un spectromètre

optique. La quantification des éléments présents peut être enfin déterminée en fonction de l'intensité détectée. Comme la surface de l'échantillon est continuellement pulvérisée, la SDL donne accès aux profils de concentration élémentaire selon l'épaisseur de la pièce à analyser.
Les limitations de la SDL sont principalement dues aux phénomènes de pulvérisation différentielle des phases et aux vitesses d'érosion qui dépendent de la nature des composés présents. Il est ainsi fréquent d'observer un étalement du signal pour un élément donné. La SDL est une analyse élémentaire, elle peut être quantitative si des étalons sont utilisés. Les informations collectées sont relatives à la chimie du matériau analysé mais non aux états de liaisons.
Les analyses SDL ont été réalisées par la société Science&Surface (Ecully, 69).

2.2.3.2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

L'analyse par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique basée sur l'irradiation d'un matériau par des ions lourds de moyenne et basse énergie. Comparée à la SDL, on peut considérer cette technique comme locale dans le sens où au moins une de ses dimensions d'analyse est bien inférieure au micromètre [119].
Une zone de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions focalisés qui se déplace selon des axes x-y pour permettre une érosion homogène de la surface. Le but étant de respecter au mieux le parallélisme de la surface érodée par rapport à la surface initiale de l'échantillon. Le bombardement incident pulvérise la surface et ionise les espèces présentes. La détection est ensuite effectuée par un spectromètre de masse.
Les limites du SIMS sont comparables à celles de la SDL en terme de vitesse d'érosion. On peut également citer des problèmes de recombinaison des ions dans la partie spectromètre de masse qui peuvent fausser les interprétations. Pour pallier ce problème, il est aussi possible de s'intéresser à des isotopes des éléments recherchés.
Les analyses SIMS ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour de Nancy.

2.2.3.3. Spectroscopie des photo-électrons X

La spectroscopie des photo-électrons X (XPS) est également une technique d'analyse élémentaire. Cette technique se différencie des deux méthodes précédentes par le fait qu'en plus

d'une analyse élémentaire, elle donne en outre accès à des informations relatives à l'état de liaison chimique des éléments mis en jeu.

L'analyse consiste à exposer l'échantillon à un rayonnement X monochromatique, et à mesurer l'énergie cinétique des photo-électrons émis. Les photons incidents interagissent avec les atomes de la matière et, par transfert d'énergie, un photo-électron peut être éjecté. Les photo-électrons sont ensuite détectés selon leur énergie cinétique qui est reliée à leur énergie de liaison. Les différents processus sont présentés sur la figure 15. Un spectre XPS est obtenu en mesurant l'intensité du flux de photoélectrons en fonction des énergies de liaison.

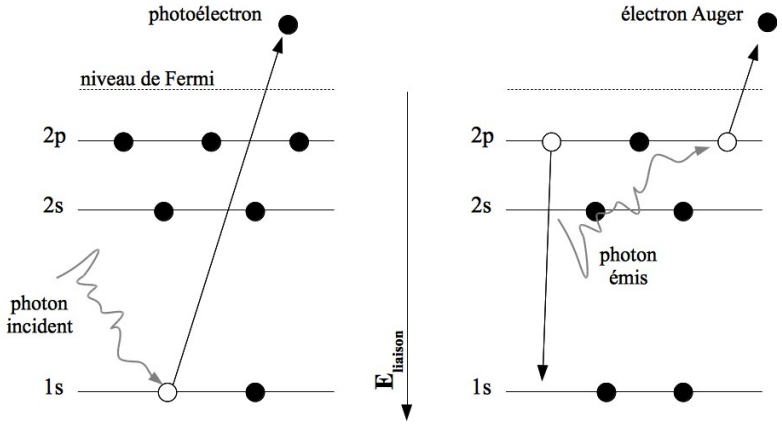


figure 15 : processus d'émission en XPS et Auger.

Le spectre résultant peut être complexe et plusieurs signaux peuvent être détectés :

- des pics fins relatifs à l'émission de photo-électrons,
- des pics larges issus de l'émission d'un électron Auger lors de la désexcitation de l'atome.

La technique XPS est particulièrement adaptée à l'analyse des premières couches de surface. Pour autant et moyennant un bombardement ionique progressif, il est possible d'obtenir des profils en épaisseur.

Les mesures XPS ont été effectuées au l'Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS).

2.3. Caractérisation mécanique

2.3.1. Détermination des contraintes internes

La plupart des revêtements présentent des contraintes internes, dépendant d'une part du procédé d'élaboration, et d'autre part des différences de propriétés entre le revêtement et son substrat. Les dépôts obtenus par voie PVD ne transigent pas à la règle, et l'apparition de contraintes de compression de plusieurs gigapascals est généralement observée [120]. L'équilibre des forces est maintenu par des contraintes de traction dans le substrat. L'introduction de tels niveaux de contraintes dans les revêtements affecte directement les propriétés comme l'adhérence, la dureté ou la résistance à l'usure.

Selon Knotek et al. [121], les contraintes internes peuvent se décomposer en deux termes :

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_g$$

avec : σ, la contrainte totale,

σ_t, la contribution thermique,

σ_g, la contribution liée au processus de croissance.

La contrainte thermique σ_t est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement. Elle est rapidement accommodée sur l'épaisseur de la couche.

La contrainte σ_g est, quant à elle, fortement dépendante de la méthode de dépôt, et plus particulièrement des paramètres utilisés comme la température du substrat, la tension de polarisation, la pression de travail ou encore l'épaisseur du film. Knotek et al. proposent ainsi un modèle expliquant la formation des contraintes internes en fonction des défauts introduits par l'incorporation d'ions énergétiques dans le revêtement en cours de croissance.

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour accéder à ce niveau de contraintes internes. On peut citer par exemple l'emploi de la diffraction des rayons X ([122], [123], [124]) ou l'utilisation de la formule de Stoney aussi appelée "méthode de la flèche" ([125], [126]). C'est cette dernière méthode qui est choisie dans cette étude.

Lors du dépôt sur un substrat plan, si l'épaisseur du substrat est très supérieure à celle du dépôt, et que celui-ci est en contrainte biaxiale isotrope dans le plan alors, la formule de Stoney peut être utilisée :

$$\sigma_{film} = \frac{E_{substrat}}{(1-\nu_{substrat})} \cdot \frac{h^2_{substrat}}{6.\mathrm{h}_{film}} \cdot (\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0})$$

avec : E, le module d'Young,

v, le coefficient de Poisson,

h, l'épaisseur,

R_0, le rayon de courbure initial de la barrette,

R, le rayon de courbure de la barrette après dépôt.

L'utilisation de la méthode de Stoney implique de mesurer le rayon de courbure du plan avant et après dépôt. Dans notre cas, les dépôts sont réalisés sur des lames d'acier 316L de 50 mm de longueur, 5 mm de largeur et 100 µm d'épaisseur. Afin de limiter l'effet des contraintes résiduelles présentes initialement dans les lames, celles-ci sont préalablement détentionnées pendant 4 heures à 500°C sous vide.

2.3.2. Mesure par nanoindentation

La dureté est définie comme la résistance à la déformation plastique de la matière. Il existe de nombreuses techniques faisant intervenir différentes méthodes d'analyses et différentes géométries d'indenteurs (dureté Brinell, Rockwell, Vickers, Berkovich...). Le principe général est toujours le même : la dureté correspond à une pression de contact et le but est de déterminer une aire de déformation plastique résiduelle pour une charge normale donnée.

La connaissance des propriétés mécaniques des couches minces développées pour des applications en tribologie est un facteur indispensable. En effet, de nombreux auteurs considèrent la dureté H ou parfois le rapport dureté / module d'Young (H/E) comme étant des facteurs clés pour une tenue à l'usure accrue ([127], [128], [129]).

L'obtention d'une mesure de dureté fiable sur une couche mince de quelques micromètres d'épaisseur est loin d'être immédiate et de nombreuses considérations sont à prendre en compte. En effet, il est généralement admis que pour s'affranchir de la contribution du substrat, il ne faut pas indenter une épaisseur excédant le dixième de l'épaisseur totale du revêtement, soit, quelques centaines de nanomètres pour un dépôt de quelques microns d'épaisseur. Cette limitation nécessite d'appliquer de très faibles forces normales, de l'ordre de la centaine de millinewton,

qu'il faut réguler de façon précise. A de tels niveaux de force, l'empreinte résiduelle devient très difficile à mesurer, et les techniques classiques de micro-indentation atteignent leurs limites.
C'est pour résoudre ce problème que les techniques dites de nanoindentation instrumentée ont été développées. Une méthode, proposée par Loubet et al. [130], consiste à enregistrer en continu l'évolution de la charge normale appliquée en fonction de l'enfoncement de l'indenteur dans le matériau. Une courbe caractéristique obtenue par nanoindentation est présentée sur la figure 16. L'essai est composé d'une charge, jusqu'à la force maximale P_{max} à laquelle correspond un enfoncement maximum de l'indenteur h_{max}, et d'une décharge au cours de laquelle l'indenteur est progressivement retiré. Si le matériau n'est pas purement élastique, alors une profondeur résiduelle h_r, correspondant à une déformation plastique résiduelle, est observable. La tangente à la courbe de décharge au point de charge maximale représente la raideur du contact S. Il est alors possible de définir le point d'intersection entre la tangente et l'axe des abscisses comme étant l'enfoncement plastique h_r' sous la charge maximale.

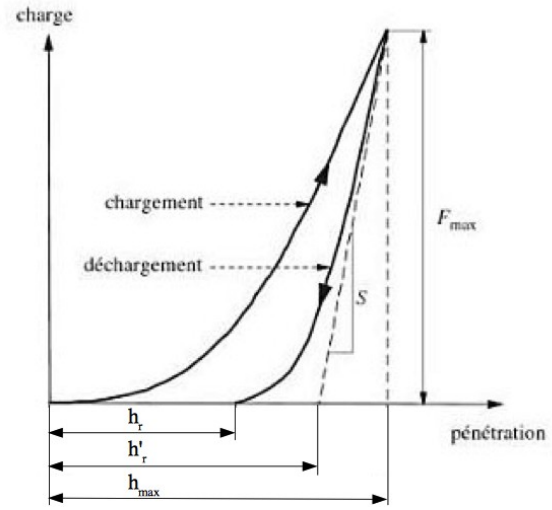


figure 16 : courbe de nanoindentation d'un matériau élastoplastique.

Une fois l'essai réalisé, il est possible de mesurer l'enfoncement et donc l'aire de contact A, en connaissant la géométrie de l'indenteur et la raideur de contact S, et ainsi de calculer la dureté H et le module d'élasticité E.
H et E sont calculés, dans le cas d'un indenteur de type Berkovich, avec les équations suivantes :

$$H=\frac{P_{max}}{35{,}37.(h_r'+h_0)^2} \quad \text{et} \quad E=0{,}149.\frac{S_{vrai}}{h_r'+h_0} \quad \text{avec} \quad h_r'=h_{max}-\frac{P_{max}}{S_{vrai}}$$

Deux nouveaux termes, h_0 et S_{vrai}, sont alors introduits. Ils représentent respectivement le défaut de pointe de l'indenteur, et la raideur du contact corrigée de la raideur connue de la colonne. Le module d'élasticité réel est ensuite calculé en prenant en compte la raideur de l'indenteur avec la formule :

$$\frac{1-\nu^2}{E_{réel}} = \frac{1}{E} - \frac{1-\nu^2_{indenteur}}{E_{indenteur}}$$

avec : ν, le coefficient de poisson

La technique classique de nanoindentation n'est pas forcément adaptée à la mesure de propriétés mécaniques des couches minces. En effet, l'indenteur n'étant pas parfait et la surface de l'échantillon n'étant jamais parfaitement lisse, les mesures à faible charge sont sous-estimées, alors qu'en raison de l'influence du substrat, les mesures à plus forte charge sont également affectées. Afin de mieux estimer les propriétés de la couche mince, il est ainsi préférable de mesurer l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de l'enfoncement, plutôt que d'effectuer une seule mesure à une charge donnée.

Pour pallier ces limitations techniques, la méthode dynamique dite *continuous stiffness measurement* est utilisée. Le principe consiste à surimposer à l'enfoncement quasi-statique de l'indenteur, une oscillation mécanique à une fréquence plus élevée (quelques dizaines de Hertz). Finalement, cela revient à appliquer au matériau une succession de petites charges / décharges.

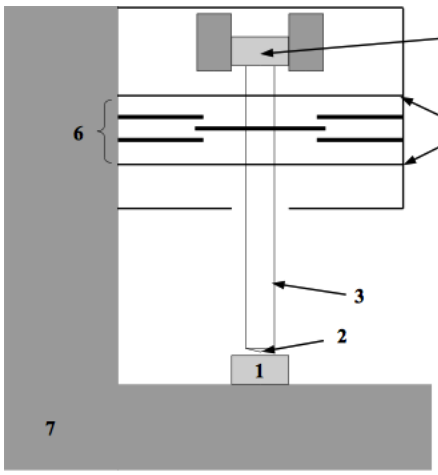
Afin d'obtenir une mesure fiable, il est important de réaliser des corrections dues aux conditions dans lesquelles la mesure est obtenue. Pour cela, l'appareillage est systématiquement calibré, avant et après une série d'essais, par des mesures sur un échantillon de silice. Comme ce matériau est homogène et isotrope, les mesures sont reproductibles. Grâce à cette méthode, il est possible de suivre l'évolution du défaut de pointe h_0, qui correspond à un « émoussage » de la pointe de l'indenteur. Le défaut de pointe est calculé en traçant l'évolution de la raideur de contact S en fonction de l'enfoncement plastique h'_r sur la silice, en se basant sur la considération qu'une pointe parfaite vérifie la relation suivante :

$$S = E.h_r'$$

La droite obtenue est ainsi censée passer par l'origine du graphique. En réalité, un écart de linéarité aux faible valeurs de h'_r est observé. L'extrapolation de la droite, jusqu'à l'axe des abscisses, permet de déterminer la valeur du défaut de pointe.

La calibration sur la silice présente également l'avantage de déterminer la valeur de la dérive thermique, qui correspond à la dilatation des différents éléments de l'appareil. Même si la dérive thermique est minimisée par l'utilisation d'une enceinte et par des expérimentations de nuit, la moindre variation de température, ou tout simplement une différence de capacité calorifique trop importante entre l'indenteur et l'échantillon peut engendrer des erreurs. La détermination de la dérive thermique est obtenue en effectuant systématiquement deux cycles de charge / décharge sur la silice. Le décalage observé sur les deux courbes de décharge, pour une même force, correspond à la dérive thermique. La dérive globale est calculée en moyennant les valeurs obtenues sur la silice avant et après les essais. Les mesures sont systématiquement corrigées de cette valeur.

L'appareillage utilisé est un *nanoindenteur XP* développé par *Agilent*. Le schéma de principe du nanoindenteur est représenté sur la figure 17-a. L'appareil est isolé du milieu extérieur grâce à une table anti-vibration et une enceinte thermique qui sont visibles sur la figure 17-b. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 4.



(a)

(b)

1 : porte-échantillon

2 : indenteur

3 : colonne

4 : ressort de rappel et de maintien de la colonne

5 : solénoïde

6 : capteur capacitif de déplacement

7 : bâti

figure 17 : (a) schéma de principe du nanoindenteur et (b) photographie de l'appareil.

Tableau 4 : principaux paramètres des mesures de nanodureté.

Géométrie d'indenteur	Berkovitch
Charge maximum	450 mN
Fréquence d'oscillation	32 Hz
Raideur colonne	10^7 N/m
Nombre d'indents par échantillon	20

2.3.3. Résistance à la fissuration

L'étude du comportement des couches minces vis-à-vis de la fissuration est motivée par la nature fragile des matériaux céramiques, dont les nitrures de chrome font partie. En effet, au cours d'un essai, une composante de traction apparaît à l'avant du contact sur la bille et à l'arrière du contact sur le plan comme l'illustre la figure 18.

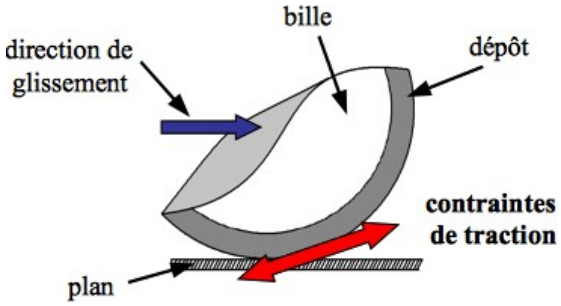


figure 18 : mécanisme de formation de contraintes de traction dans un contact glissant bille revêtue - plan nu.

La résistance à la fissuration est un paramètre important à prendre en compte pour une protection accrue des pièces en service. En effet, les mécanismes de fissuration peuvent avoir des origines diverses. Par exemple, il peut intervenir une contribution thermo-mécanique due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt, ou une contribution mécanique favorisée par exemple par la force de frottement. Il nous a donc semblé indispensable d'intégrer cette approche dans notre étude combinant tribologie et oxydation.

La littérature fait état de différents systèmes mettant généralement en œuvre un revêtement type céramique, donc à caractère fragile, déposé sur un substrat ductile ([131], [132], [133], [134], [135], [136], [137]) et soumis à un essais de traction bi-axial. Le comportement général des

couches minces sous une telle sollicitation semble être reproductible et des fissures perpendiculaires à la direction de l'élongation apparaissent. La création d'une fissure s'accompagne d'une relaxation des contraintes de traction dans le film.

Si le mode de fissuration semble être plutôt simple et accepté, la dynamique de fissuration des revêtements est plus complexe. Par exemple, Chen et al. [133] ont analysé le processus de fissuration de revêtements en suivant l'évolution de la densité de fissures en fonction de l'allongement d'une l'éprouvette revêtue (figure 19).

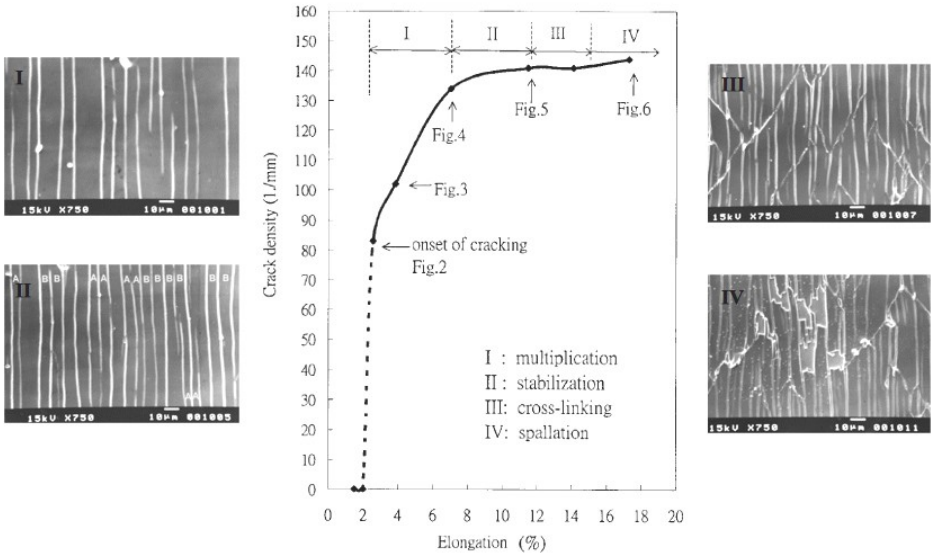


figure 19 : évolution de la densité de fissures d'une éprouvette de traction revêtue de TiN en fonction de l'élongation, modifié de [133]. Les zones d'élongation correspondent aux différentes étapes de la fissuration.

Dans cette étude, les auteurs mettent en évidence un processus de fissuration en quatre étapes en fonction de l'allongement. La première étape est décrite comme l'apparition et la multiplication des fissures axiales selon un espacement inter-fissures constant. La seconde est relative à l'interruption du processus de fissuration, la saturation est atteinte et la dimension des fissures augmente. La troisième et la quatrième étapes correspondent respectivement à l'apparition de fissures transverses et à l'écaillage ultime du film.

L'origine du phénomène de fissuration périodique a été modélisé par de nombreux auteurs en faisant intervenir une contrainte de cisaillement interfacial τ et la densité de fissures qui, selon Agrawal et al. [138], sont liées à la résistance à la rupture du film en traction. Pour exemple, il peut être cité les modèles d'Agrawal [138], de Shieu [132] et de Kelly ([139], [140]). La

principale différence entre les modèles réside en la définition du profil de la contrainte de cisaillement interfacial entre deux fissures (figure 20). Agrawal utilise une évolution sinusoïdale de la contrainte, Kelly considère que la contrainte est constante sur la longueur inter-fissure et Shieu prédit que la contrainte est maximum au niveau des lèvres de la fissure et décroit ensuite.

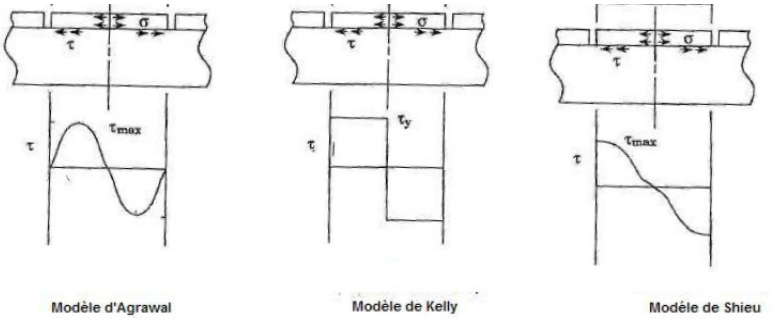
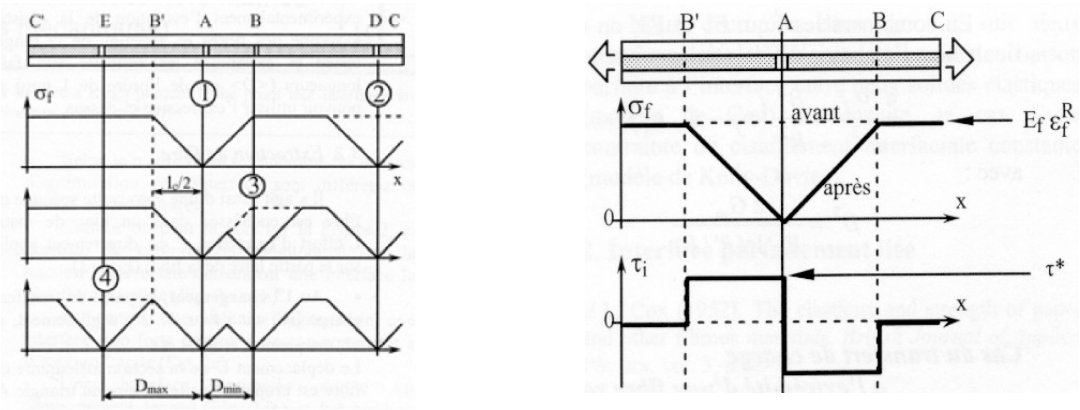


figure 20 : évolution de la contrainte de cisaillement interfacial τ selon les modèles d'Agrawal, de Kelly et de Shieu.

Dans notre cas, nous retenons le modèle de Kelly qui explique le processus de fissuration périodique par l'existence d'une zone de transfert de charge après rupture du film et dans laquelle τ est considéré comme constant. Ce modèle, qui est issu des matériaux composites à fibres immergées, peut être appliqué à la fissuration des couches minces. Dans ce cas, la fibre du modèle initial représente le revêtement de surface.

Pour expliquer le processus de fissuration périodique, il est nécessaire de considérer une succession de 4 ruptures (figure 21-a)



(a) **(b)**

figure 21 : (a) schématisation du processus de fissuration périodique et (b) évolution de la contrainte de cisaillement et de la contrainte normale au niveau d'une fissure.

La première fissure apparaît en A. La contrainte $\sigma_{r\text{-}x}$ dans le film chute alors, et il se crée une zone de transfert de charge BB' entre le substrat et le film qui est défini comme la longueur critique l_c pour l'apparition d'une nouvelle fissure. Hormis la zone déchargée BB', le revêtement est toujours soumis à la contrainte $\sigma_{r\text{-}x}$ et peut ainsi être de nouveau rompu, par exemple en D (1er profil). Ce processus se poursuit jusqu'à saturation, quand les zones de transfert de charge se recouvrent. La position de rupture possible la plus proche de A est B, et définit la longueur minimale des fragments D_{min} (= l_c / 2) (2ème profil). La position de rupture la plus éloignée de A, sans que le fragment résultant puisse encore être rompu, est E (3ème profil). Cela définit la longueur maximale des fragment D_{max} (= l_c).

Dans l'hypothèse d'une dimension de fragments uniformément distribuée, la longueur moyenne des fragments est alors :

$$D=\frac{1}{2}(l_c+\frac{l_c}{2})=\frac{3.l_c}{4}$$

avec : l_c, la longueur critique de fissuration.

Il est alors possible de définir une densité de fissure d par unité de longueur comme étant l'inverse de la longueur moyenne d'un fragment ($d = 1 / D$).

Dans la demi zone de transfert de charge AB (figure 21-b), le fragment est en équilibre entre la contrainte de cisaillement τ et la contrainte de traction $\sigma_{r\text{-}x}$.

L'équilibre des forces s'écrit alors :

$$h.l.d\,\sigma_{r-x}=l.\tau.dx$$

avec : h, l'épaisseur du dépôt,

l, la largeur de l'éprouvette,

$\sigma_{r\text{-}x}$, la contrainte de traction dans le film dans la direction x,

τ, la contrainte de cisaillement interfacial (τ est constante pour le modèle de Kelly, ainsi, $\tau = \tau^{max}$ pour la suite du modèle).

La différentiation des termes aboutit à l'équation : $d\,\sigma_{r-x}=\frac{\tau^{max}}{h}.dx$

Ainsi, l'évolution de la contrainte normale sur la longueur AB suit l'équation : $\sigma_{r-x}=\frac{\tau^{max}}{h}.x$

En considérant les conditions limites en A et B, il vient :

- en A, $\sigma_{r\text{-}x} = 0$, car le film a fissuré et τ est nul,
- en B, $\sigma_{r\text{-}x}$ est maximum et vaut $\sigma_{r-x}^{max} = \frac{\tau^{max}}{h} . x$

ainsi, la contrainte de cisaillement interfacial peut être calculée par : $\tau^{max} = \frac{h. \sigma_{r-x}^{max}}{x}$

Afin de respecter l'équidistance entre les fissures, il est nécessaire d'intégrer la densité de fissure *d* définie précédemment. La contrainte de cisaillement interfacial peut ainsi être déterminée en fonction de l'épaisseur du dépôt, la densité de fissures à la saturation et la contrainte de traction à l'apparition de la première fissure avec la formule suivante :

$$\tau^{max} = \frac{3.\text{h.d.}\, \sigma_{r-x}^{max}}{2}$$

De plus, il est également possible d'inclure dans ce modèle la contribution des contraintes internes dues à la technique d'élaboration en intégrant : $\sigma_{r-x}^{max} = \sigma_{r-x}^{rev} - \sigma_{r-x}^{interne}$

Ce modèle de fissuration permet une comparaison quantitative du comportement à la fissuration des revêtements.

La machine de micro-traction utilisée pour cette étude est représentée sur la figure 22-a. Elle a été développée au sein du laboratoire Mateis et a été conçue pour être intégrée dans la chambre du MEB (figure 22-b). Il est ainsi possible d'avoir accès *in situ* et en temps réel au comportement du revêtement durant la sollicitation de traction. Les revêtements ont été déposés sur des éprouvettes de traction spécialement dimensionnées pour cette étude (figure 22-c).

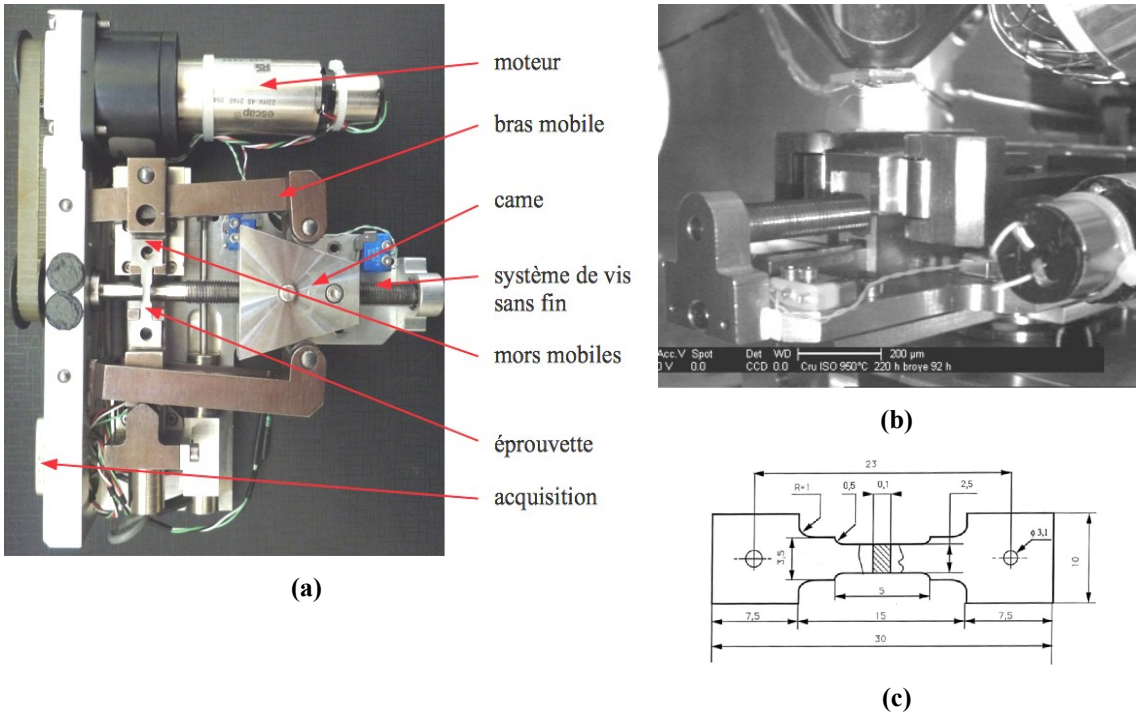


figure 22 : photographie de la machine de micro-traction (a) implantée dans la chambre du MEB (b), et schéma descriptif de la géométrie des éprouvettes de traction (c).

2.4. Durabilité des couches minces

2.4.1. Oxydation haute température

Dans une optique de développement de matériaux opérant en conditions sévères, le comportement vis-à-vis de l'oxydation haute température est un paramètre essentiel. En effet, selon Sutter et al. **[9]**, des températures de peau de l'ordre de 1000°C, peuvent être atteintes localement dans des applications comme l'usinage à grande vitesse à sec par exemple. Il est donc indispensable de déterminer et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de telles sollicitations.

A l'instar de l'environnement humide, l'oxydation dans l'air fait intervenir des réactions d'oxydo-réduction mettant en œuvre un oxydant et un réducteur. Vis-à-vis de l'oxygène de l'air, le revêtement de nitrure, tout comme l'acier, se comporte en réducteur et est ainsi oxydé. Ces considérations sont autant valables à température ambiante qu'à haute température. Par contre, la réactivité propre du matériau joue un rôle important sur l'occurrence effective des

transformations. Cette composante peut être traduite en termes thermodynamiques. L'expression de l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G = \Delta_f H - T.\Delta_f S$, qui suppose qu'une réaction est spontanée si $\Delta G < 0$, met clairement en évidence la température comme un paramètre influent. La température limite ou température critique d'oxydation est atteinte quand $\Delta G = 0$. Il existe ainsi une barrière énergétique à franchir pour pouvoir initier une réaction d'oxydation.

Un autre paramètre énergétique mesuré dans notre travail est l'énergie d'activation E_a. L'accès à cette grandeur est possible en utilisant une approche thermocinétique. A température constante, en enregistrant la prise de masse d'un échantillon en fonction du temps, il est possible d'accéder à la cinétique de la réaction d'oxydation. L'allure des courbes renseigne sur la vitesse d'oxydation qui, le plus souvent, est de type parabolique. La vitesse de réaction est donnée par l'expression suivante :

$$(\Delta m)^n = K_p . t$$

avec : Δm, la variation de masse,

n, un coefficient fonction du mécanisme d'oxydation,

K_p, la constante cinétique,

t, le temps.

Le paramètre n peut varier selon le mécanisme d'oxydation mis en jeu. En effet, une oxydation implique que les différents réactifs viennent en contact. Pour décrire une telle réaction, deux cas peuvent être envisagés selon l'étape limitante du système.

Dans un premier cas, le système est limité par l'arrivée des réactifs (O_2) en surface de l'échantillon. La réaction d'oxydation est ainsi incomplète et dépend de la quantité de réactif. Concrètement, certains sites de l'échantillon subissent une oxydation sans jamais aboutir à un recouvrement total de la surface. Le même phénomène peut également être rencontré lorsque des fissures apparaissent en cours d'essai, des surfaces « neuves » sont alors créées. Finalement, le mécanisme d'oxydation est linéaire et l'exposant n prend la valeur 1.

Dans un deuxième cas, les conditions de saturation en réactif sont remplies, l'étape limitante n'est donc plus relative à leur l'arrivée, mais à leur incorporation au sein de l'échantillon. Le régime est ainsi limité par la diffusion des espèces. Deux cas limites peuvent être rencontrés. Soit l'oxydant subit une diffusion interne vers le cœur de l'échantillon, soit, au contraire, les espèces constitutives de l'échantillon subissent une diffusion externe vers le réactif. Dans les deux cas, la

vitesse globale de la réaction étant toutefois imposée par la migration la plus lente, l'évolution de la cinétique a une allure parabolique et l'exposant n vaut 2.

Ce type de réaction est modélisé par la loi d'Arrhénius qui découle des lois de la diffusion de Fick. La constante de cinétique s'exprime alors selon l'expression suivante :

$$k_p = k_{p0} . \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)$$

avec : k_p, la constante cinétique,

k_{p0}, la constante cinétique pour $T \rightarrow \infty$,

E_a, l'énergie d'activation,

R, la constante des gaz parfaits,

T, la température absolue.

Il est possible d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction pour une température donnée en passant par le logarithme de l'expression précédente :

$$\ln(k_p) = \ln(k_{p0}) - \frac{E_a}{R.T}$$

En traçant $ln(k_p)$ en fonction de $1/T$, une droite de pente $-E_a/R$ est obtenue, de laquelle l'énergie d'activation E_a peut être extraite.

Pour résumer, trois paramètres essentiels prédisent l'évolution des phénomènes d'oxydation :

- la température critique d'oxydation T_c (°C),
- l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation E_a (kJ/mol),
- la constante cinétique de la réaction k_p (mg/cm^2.s$^{1/2}$).

Toutes les mesures sont réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG) sur une thermobalance *Setaram ATG92,* de précision massique 10 µg et sous une atmosphère d'air sec reconstitué (azote/oxygène 80/20). Les échantillons utilisés sont en acier HSS M2 de dimension 15*8*3 mm^3. Selon les paramètres visés, deux types d'expériences sont mis en œuvre.

Pour déterminer la température critique d'oxydation, un mode dynamique est employé pour lequel, après un chauffage rapide jusqu'à 500°C, la température augmente continuellement jusqu'à 1100°C à une vitesse de 1°C/min. Afin d'être le plus objectif possible, la valeur de la

température est calculée par une simulation mathématique itérative basée sur les moindres carrés non linéaires [141].

Pour calculer l'énergie d'activation et les constantes cinétiques, un mode isotherme est mis en œuvre, sur une plage de températures de 750°C à 850°C, pendant 4 heures. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont rapides (50°C/min) pour pouvoir minimiser les phénomènes se produisant durant ces phases transitoires, et ainsi privilégier ceux intervenant pendant la phase de maintien isotherme.

2.4.2. Caractérisation tribologique

L'étude de la réponse en frottement et en usure des surfaces permet de s'approcher des phénomènes mis en œuvre lors de l'utilisation réelle des revêtements. L'intérêt de la caractérisation tribologique provient de l'approche multi-échelles qui peut être envisagée. En effet, comme le décrivent Holmberg et al. [142], un essai à l'échelle macroscopique permet de considérer des phénomènes microscopiques, voire nanoscopiques. Cette vision est illustrée par la figure 23 qui recense les principales modifications qu'un contact peut subir. Un essai tribologique fait donc intervenir différentes notions, telles que la stabilité de la structure, la résistance à l'oxydation, l'effet des paramètres mécaniques... La compréhension globale du système passe par la connaissance individuelle de chaque « micro-dégradation ».

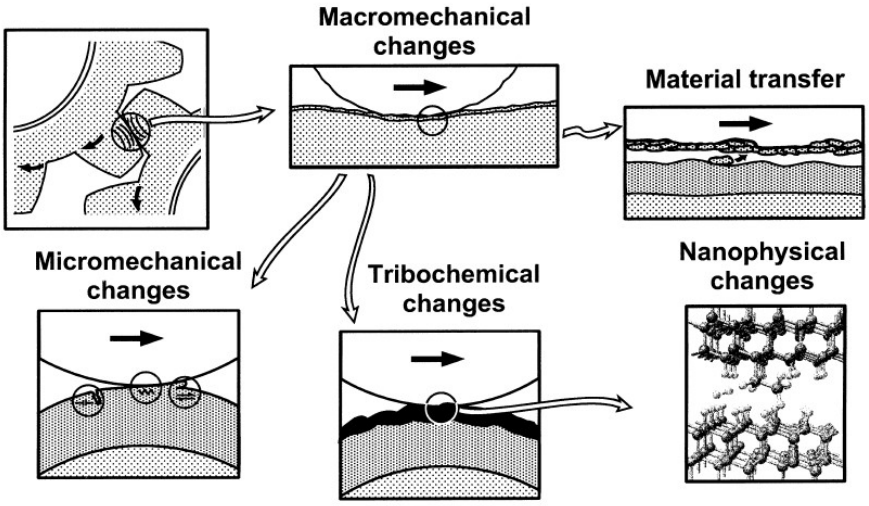


figure 23 : synoptique des phénomènes multi-échelles mis en œuvre dans un contact [142].

En général, une étude tribologique s'intéresse à deux phénomènes intimement liés : le frottement et l'usure. Ces deux phénomènes ont beau être liés, leurs causes respectives sont la plupart du temps indépendantes.

La force de frottement découle directement de la résistance des matériaux à se déplacer librement l'un par rapport à l'autre. Le coefficient de frottement μ d'un couple de matériau en contact est défini par la loi de Coulomb comme étant le rapport entre la force de frottement tangentielle et la force normale appliquée. Selon que ces solides glissent ou non l'un contre l'autre, on parle de glissement (frottement dynamique) ou d'adhérence (frottement statique).

$$\mu = \frac{F_T}{F_N}$$

avec : F_T, la force tangentielle,

F_N, la force normale.

L'usure, qui peut être définie comme les conséquences du frottement, se traduit dans la plupart de cas comme par une perte de matière ou une évolution géométrique du contact pouvant s'accompagner d'effets secondaires liés au(x) mécanisme(s) mis en jeu. Les mécanismes de dégradation des surfaces sont nombreux et variés. Le Tableau 5 donne un aperçu de quelques modes d'usure fréquemment rencontrés [143].

Tableau 5 : principaux mécanismes d'usure [143].

Forme d'usure	Circonstances d'apparition	Manifestation
Usure adhésive	- frottement donnant lieu à des liaisons (jusqu'à la soudure) dont la résistance mécanique est supérieure à celle de l'un au moins des matériaux	- particules transférées d'un corps sur l'autre, en général, du corps le plus tendre vers le plus dur - déformations plastiques - transformations métallurgiques
Usure par abrasion	- abrasion à deux corps : les rugosités, défauts de surface, labourent l'antagoniste - abrasion à trois corps : des particules dures sont présentes à l'interface et déforment plastiquement les surfaces	- surface d'aspect texturé - rayures parallèles à la direction du déplacement - surface d'aspect aléatoire - phénomènes d'indentation des surfaces par les particules - déformations plastiques
Usure par fissuration	- matériaux ductiles : apparition d'un phénomène de fatigue superficielle ou de délamination - matériaux fragiles : dépassement du seuil de rupture	- propagation de fissures en sous-couche (point de cisaillement de Hertz) et formation d'écailles - apparition de fissures perpendiculaires à la direction de frottement dans les zones en tension
Usure par fretting	- ensembles mécaniques soumis à vibrations ; - pièces soumises à des mouvements relatifs alternés de faible amplitude.	- Coloration des surfaces - Usure par abrasion avec perte de cote.
Usure par érosion	- enlèvement de matière par un fluide chargé de particules	- trace d'impact sur les surfaces - rayures

De nombreux modèles ont été développés afin de prédire le comportement et la durée de vie d'un système tribologique. Ces relations, souvent empiriques, permettent d'accéder à une évaluation quantitative de l'usure.

Dans cette optique, Archard [144] a développé une loi d'usure mettant en relation, la charge normale appliquée au contact *F*, la distance parcourue *L* et la dureté du matériau *H.* Le volume usé s'établit par la relation :

$V = k\dfrac{F.L}{H}$ avec *k,* le coefficient d'usure qui dépend des paramètres tribologiques tels que la température, l'environnement, la charge, la vitesse... mais aussi de la nature de l'usure (adhésive, abrasive...).

D'après l'expression du volume d'usure d'Archard, la dureté serait un facteur prépondérant de la résistance à l'usure des matériaux. Cette approche, très restrictive, tend à modéliser l'usure par des considérations uniquement mécaniques, ce qui en réalité n'est pas systématiquement le cas.

Une autre approche, énergétique, peut être envisagée. En effet, en considérant que le frottement est un processus dissipatif, il est possible d'évaluer l'énergie dissipée dans le contact. Cette approche est quantifiée par l'énergie spécifique d'usure. L'ESU correspond à l'énergie nécessaire pour user un volume de matière donné, elle est exprimée en kJ/mm^3. Concrètement, cette caractéristique d'un couple de matériau nécessite l'accès à deux grandeurs que sont le volume usé d'une part, et l'énergie dissipée dans le contact d'autre part. Le diamètre de la trace d'usure, qui est mesuré directement sur la bille par microscopie optique, permet d'estimer le volume usé en calculant le volume de la calotte sphérique de diamètre égale à la trace d'usure. L'énergie dissipée durant un essai est définie comme la somme des travaux de la force tangentielle :

$$E = \sum \vec{F}.\vec{d} = v.t.\sum F_t$$

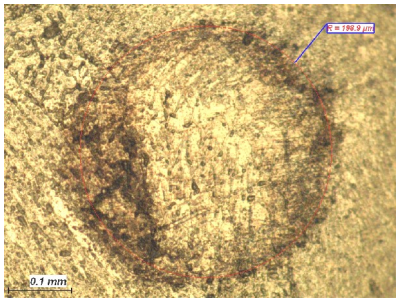
avec : F_t, la force tangentielle instantanée,

$\vec{d}$, la distance parcourue pendant un cycle,

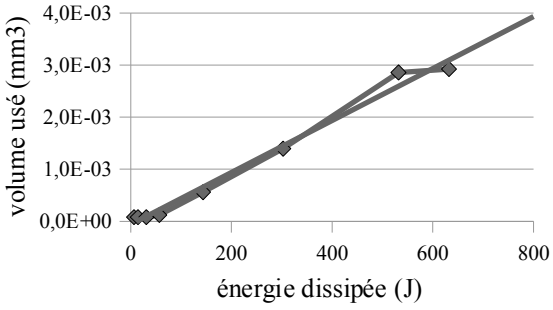
v, la vitesse linéaire,

t, la durée d'un cycle.

Ainsi, en traçant le volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact, l'inverse de la pente donne directement l'énergie spécifique d'usure. Un exemple de mesure du diamètre de la trace d'usure et du tracé du volume usé en fonction de l'énergie dissipée est représenté sur la figure 24.



(a)

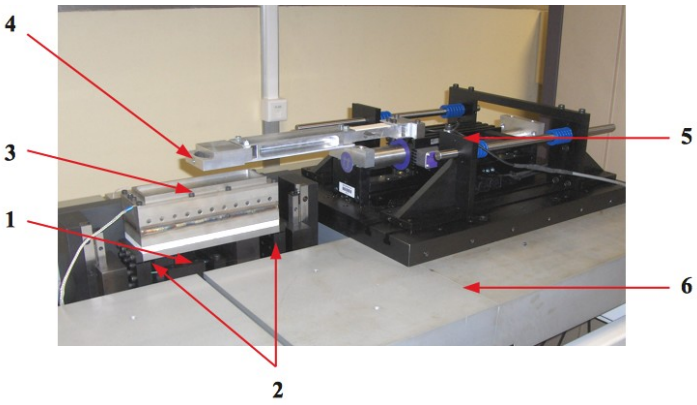


(b)

figure 24 : (a) mesure du diamètre de la trace d'usure par microscopie optique et (b) tracé du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact.

Afin de quantifier les caractéristiques tribologiques des matériaux étudiés dans ce travail, en plus du coefficient de frottement et de l'énergie spécifique d'usure, nous nous intéressons également à un essai d'endurance des films. Ce test consiste à déterminer le nombre de cycles pour atteindre le perçage du revêtement.

Dans cette étude nous utilisons un tribomètre linéaire alternatif développé au Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Système (LTDS) [145]. La photographie du dispositif est présenté sur la figure 25.



1 : application et régulation de la force normale par système de vis sans fin
2 : capteur de force tangentielle
3 : platine porte-plan
4 : porte-échantillon (billes)
5 : moteur linéaire alternatif
6 : bâti

figure 25 : photographie du tribomètre linéaire alternatif et description du montage.

Pour mieux discriminer les couches, qui sont particulièrement résistantes à l'usure, nous avons choisi de travailler avec des billes revêtues et des plans non revêtus. Une telle disposition est beaucoup plus sévère pour le revêtement, puisqu'il est ainsi toujours en contact. En effet, la longueur cinématique de la bille qui parcoure toute la longueur de la trace est beaucoup plus grande que celle du plan.

Tous les essais sont réalisés dans les mêmes conditions résumées dans le Tableau 5. Chaque test est réalisé sur une zone « neuve » d'une bille revêtue. Les plans sont polis miroir et une nouvelle zone est également utilisée pour chaque essai.

Tableau 6 : paramètres expérimentaux des essais de frottement.

diamètre bille	**10 mm**
charge normale	**5 N**
vitesse	**100 mm/s**
fréquence	**5 Hz**
longueur de trace	**10 mm**
température	**20°C**
environnement	**air, RH 30 %**

3. Durabilité de films nanostructurés base CrN : influence de l'addition d'aluminium

Rappelons à ce niveau du manuscrit que le but de ce travail est d'étudier les interactions croisées au sein du triptyque, structures, propriétés fonctionnelles et mécanismes de dégradations, de films base CrN. Nous avons ainsi choisi de mettre en relief l'effet de la structure des films sur leurs propriétés fonctionnelles. Par cette approche, le revêtement CrN est considéré comme la phase de référence pour quantifier les effets de l'ajout d'aluminium.
Les revêtements sont obtenus à partir de cibles de chrome pour CrN et de cibles binaires Al/Cr (60/40) pour le film CrAlN.

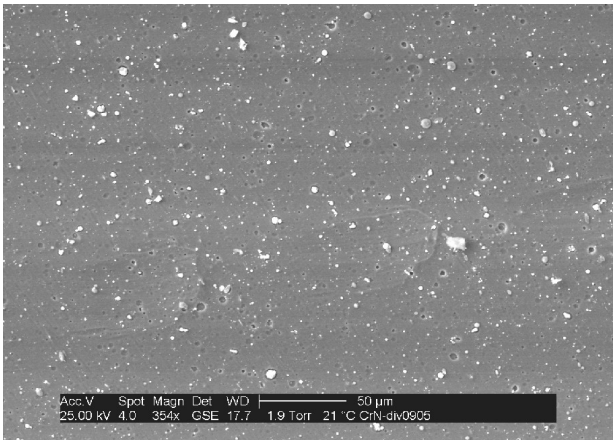
3.1. Caractérisation métallurgique

3.1.1. Morphologie

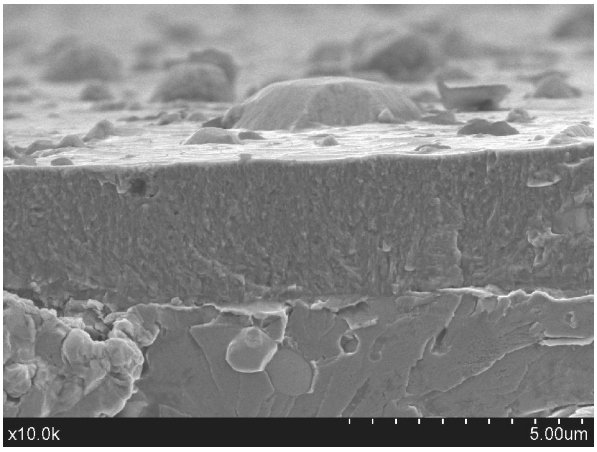
La figure 26 présente une vue en surface et en coupe des revêtements CrN et CrAlN après dépôt. La surface des deux films est parsemée de droplets et de pores qui sont les défauts inhérents du procédé de revêtement mettant en jeu l'arc cathodique. Le nombre de droplets est plus important dans le cas du dépôt CrAlN. Cette différence peut s'expliquer par une température de fusion plus faible de l'aluminium (660°C) comparé au chrome (1856°C) et donc par sa plus forte propension à passer en phase liquide lors de l'élaboration [146]. Dans les deux cas, les défauts sont répartis de manière uniforme sur toute la surface du dépôt.
Malgré la présence de ces imperfections locales, le dépôt CrN garde une structure dense et compacte, bien que ce procédé PVD conduise souvent à une croissance de type colonnaire. Le revêtement CrAlN atteste justement d'un caractère colonnaire plus marqué à mettre au crédit d'un mode de croissance différent. Cette modification peut trouver une explication dans l'énergie balistique des particules du plasma. En effet, dans des conditions expérimentales similaires, un plasma contenant des ions lourds, comme Cr^{x+}, aura une énergie balistique plus importante qu'un

plasma formé avec des ions plus légers, comme Al^{y+}. Selon le diagramme « *structure zone model* » développé par Thornton et récemment étendu par Mahieu et al. [147], la structure colonnaire observée pour CrAlN pourrait ainsi s'expliquer par l'emploi de plasmas de « moyenne » énergie. Cette morphologie serait due à des phénomènes de croissance concurrentielle selon des directions privilégiées. Ainsi, cette architecture s'accompagne généralement d'une structure orientée majoritairement selon la direction préférentielle ayant la vitesse de croissance la plus élevée, favorisant ainsi la croissance des plans (111) dans notre cas. En ce qui concerne le revêtement CrN, la croissance de la couche serait plutôt gouvernée par des phénomènes de renucléation, à l'origine de la microstructure dense et compacte [124].

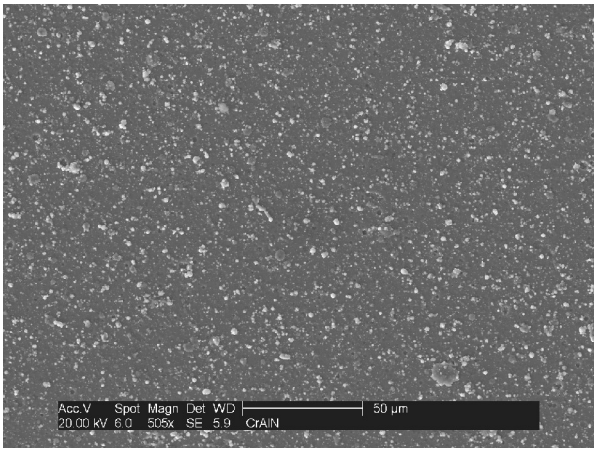
Autre différence d'importance qui sera éventuellement à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats, le film CrN a une épaisseur de 3 µm alors que CrAlN ne mesure que 1,5 µm (figure 26).



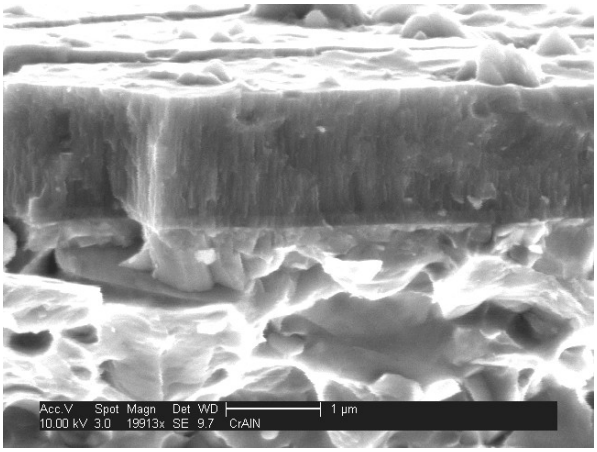
(a), CrN en surface



(b), CrN en coupe



(c), CrAlN en surface



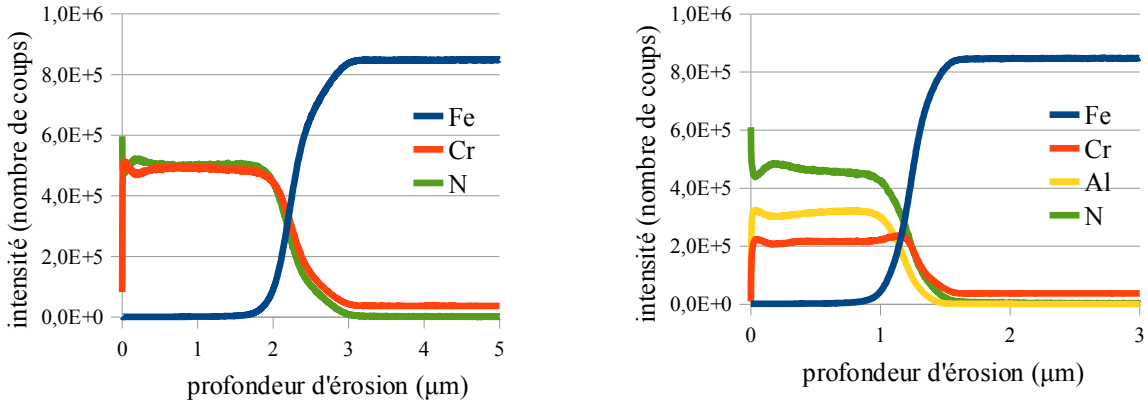
(d), CrAlN en coupe

figure 26 : micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des surfaces (a, c) et des coupes transverses (b, d) des revêtements CrN et CrAlN.

Les deux films sont adhérents et présentent une interface « dépôt / substrat » franche et continue, ce qui est en accord avec les caractéristiques attendues de revêtements synthétisés par la technologie d'évaporation par arc cathodique.

3.1.2. Composition chimique

L'analyse chimique est réalisée par spectrométrie à décharge luminescente (SDL) sur une surface circulaire de 4 mm de diamètre. Cette aire étendue permet de prendre en compte les défauts de surface dans les dosages. La figure 27 décrit les analyses chimiques des différents éléments pour les revêtements CrN et CrAlN.



(a) **(b)**

figure 27 : profils des compositions chimiques des revêtements CrN (a) et CrAlN (b) après dépôt, obtenus par SDL.

Quel que soit le film considéré, les profils des éléments sont globalement constants sur l'épaisseur des films, signe d'une chimie homogène sur l'épaisseur. Les concentrations atomiques moyennes de Cr, Al et N sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : analyse chimique quantitative par SDL des éléments constituant les dépôts.

Dépôts	Cr (% at.)	Al (% at.)	N (% at.)	Cr/N	Al/(Al+Cr)
CrN	49,7	-	50,3	0,99	-
CrAlN	23,6	27,5	48,9	0,48	0,54

En ce qui concerne le film CrN, la synthèse par PVD a abouti à un nitrure stœchiométrique CrN. Le composé CrAlN présente quant à lui un léger écart de composition avec la cible Al/Cr (60/40) utilisée et correspond à $Cr_{0,46}Al_{0,54}N$. L'origine de cette différence réside sans doute dans la plus grande quantité de droplets du film ternaire. En effet, ces dernières, mal nitrurées à cœur, conduiraient à une surestimation des éléments sous leur forme métallique. Pour la suite, nous choisissons de nommer ces deux couches par CrN et CrAlN.

3.1.3. Structure et cristallographie

Comme le laissait augurer l'analyse chimique, le composé CrN stœchiométrique est détecté par diffraction des rayons X (figure 28), sans aucune orientation préférentielle. L'ajout d'aluminium se démarque par l'apparition d'un changement de texture, la direction (111) étant privilégiée par un mode de croissance différent de CrN. Pour les deux dépôts, les pics sont larges, synonyme de cristallites de petites dimensions.

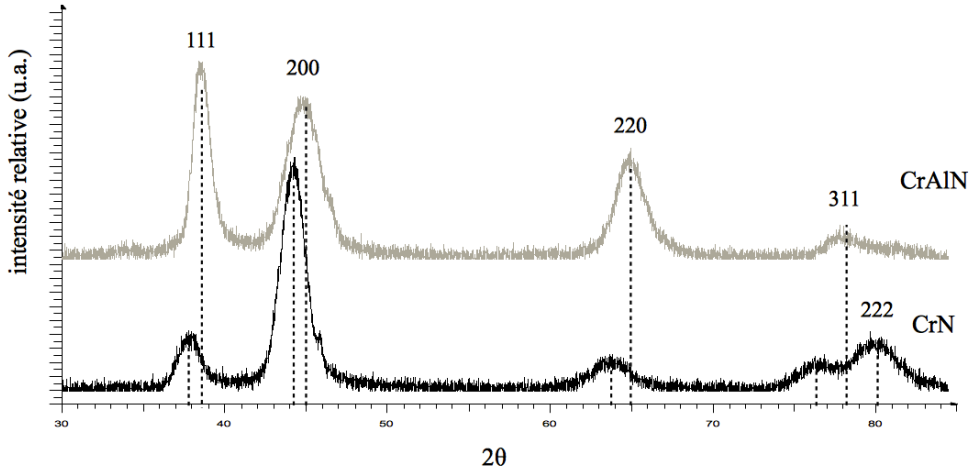


figure 28 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des films CrN et CrAlN.

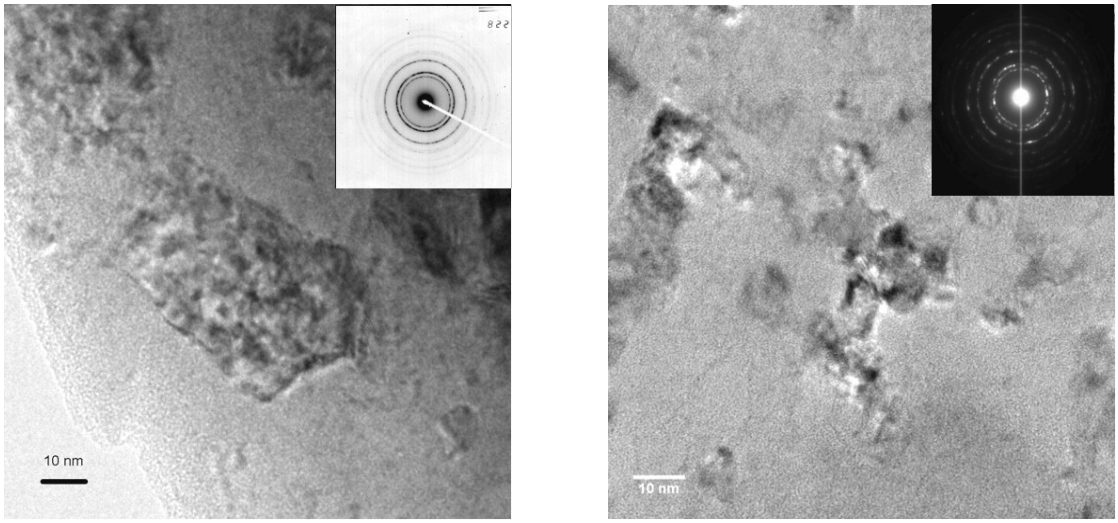
Pour le dépôt CrN, la phase détectée est une phase cubique à faces centrées (Fm-3m, JCPDS 011-0065), caractérisée par un paramètre de maille théorique a_0 de 4,140 Å qui est conforme au paramètre de maille obtenu en utilisant la méthode de Rietveld (a_0 = 4,145 Å).

Le dépôt CrAlN est indexé par la fiche JCPDS 046-1200 qui correspond à une structure AlN cristallisée dans un système cubique à faces centrées. Le groupe d'espace est analogue à celui de CrN (Fm-3m), mais avec un paramètre de maille inférieur (4,045 Å). L'indexation proposée est obtenue à partir d'une poudre AlN synthétisée sous haute pression (16 GPa) et à hautes

température (1000-1600°C), soit des conditions très éloignées de celles mises en œuvre lors du dépôt. Cette indexation inhabituelle peut néanmoins être expliquée par des considérations d'ordre stérique et par la longueur des liaisons. En effet, d'après le rapport des rayons atomiques r_{Al} / r_{Cr} (= 1,144), un atome d'aluminium ne peut être introduit dans un site tétraédrique ou octaédrique du réseau CrN. Pour que l'insertion soit possible, le rapport devrait être de l'ordre de 0,224 pour un site tétraédrique, et 0,414 pour un site octaédrique. Par contre, le fait que Cr et Al aient des rayons atomiques proches autorise une substitution. Par ailleurs, nous avons comparé la longueur des liaisons Al-N et Cr-N dans leur configuration cubique à faces centrées, pour laquelle l'azote occupe les sites octaédriques formés par Al et Cr. Le calcul montre que les liaisons Al-N sont plus courtes (2,02 Å) que les liaisons Cr-N (2,07 Å). La structure CrAlN est ainsi composée de mailles cubiques à faces centrées, dans lesquelles les atomes d'aluminium se substituent au chrome. La plus faible dimension des liaisons Al-N tend à contracter la maille, qui voit son paramètre diminuer. Cette structure, fortement hors équilibre, est stabilisée par l'effet conjugué de liaisons « longues » Cr-N et de liaisons « plus courtes » Al-N. L'indexation par une fiche AlN serait ainsi due à la forte contraction de la maille initiale et non à l'absence de chrome. Un comportement identique est observé dans l'étude de Rieter et al. [99].

Le calcul de la dimension des cristallites par la méthode de Rietveld donne des valeurs de 12 nm pour CrN et 6 nm pour CrAlN, soit des grains deux fois plus petits.

La figure 29 représente les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission. Les métallographies montrent des grains de 30 à 40 nm pour CrN et de 10 à 20 nm pour CrAlN. Ces valeurs sont supérieures à celles prédites par la méthode d'approximation de Rietveld. Ce résultat peut tout d'abord s'expliquer par le fait que la DRX est une méthode d'analyse globale en comparaison du MET. De plus, la diffraction des rayons X permet d'estimer la dimension des réseaux diffractants, soit un volume cristallographique sans défaut. Dans notre cas, il est très probable que les grains intègrent de nombreux défauts engendrés par l'élaboration, ce qui conduirait à sous-estimer leur taille.



(a) **(b)**

figure 29 : métallographies MET en champ clair du dépôt CrN (a) et CrAlN (b) et les clichés de diffraction électronique correspondant en encart.

Les clichés de diffraction électronique (encarts figure 29) se présentent sous la forme de cercles avec quelques directions « privilégiées ». Tout deux sont relatifs à des polycristaux de structures cubiques faces centrées. Le calcul des distances interréticulaires de chaque famille de plans confirme l'indexation DRX pour CrN. En ce qui concerne le film CrAlN, le calcul des distances interréticulaires conduit à un paramètre de maille de valeur supérieure. Cette différence peut être due à un phénomène de relaxation des contraintes lors de la phase d'amincissement de la lame.

3.1.4. Propriétés mécaniques

La dureté et le module d'élasticité des films sont mesurés par nanoindentation. Les essais sont effectués en utilisant un indenteur en diamant de type Berkovich pour une charge normale maximale de 450 mN.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : propriétés mécaniques des films CrN et CrAlN.

	CrN	**CrAlN**
dureté *H* (GPa)	21	29
module d'Young réduit *E (GPa)**	342	490
H/E*	0,06	0,06
contrainte interne (GPa)	-1,0	-0,7

Les deux types de revêtement présentent des caractéristiques mécaniques élevées. Pour comparaison, on trouve dans la littérature des valeurs de dureté variées, qui s'étendent de 15 à 39 GPa ([62], [63], [64], [148]) pour CrN et de 25 à 36 GPa ([95], [93], [149],[90]) pour CrAlN.

L'ajout d'aluminium conduit à une augmentation de la dureté et du module d'élasticité, qui est indépendante du niveau de contraintes internes. En outre, le rapport *H/E** demeure identique pour les deux revêtements. Le durcissement peut être, en particulier, expliqué par l'effet Hall-Petch provoqué par la diminution de la taille des grains de la structure, mais également par les fortes contraintes induites à l'intérieur de la maille et qui rigidifient la structure.

3.2. Durabilité des revêtements

La durabilité recouvre les phénomènes de dégradation majeurs susceptibles de conduire à la ruine de la pièce considérée. Les mécanismes de dégradation sont alors d'origine physico-chimique (oxydation haute température en l'occurrence) d'une part, et tribologique d'autre part.

3.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation haute température

3.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques

La résistance à l'oxydation des revêtements CrN et CrAlN est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) en mode isotherme (de 750°C à 850°C), et en mode dynamique (jusqu'à 1100°C). Rappelons que le mode isotherme permet d'accéder aux constantes cinétiques des réactions ainsi qu'à l'énergie d'activation des phénomènes, tandis que le mode dynamique est utilisé pour déterminer la température critique atteinte par la pièce avant son oxydation.
La figure 30 présente les thermogrammes de CrN, obtenus pour des températures comprises entre 750°C et 850°C pendant 4 heures sous air reconstitué.

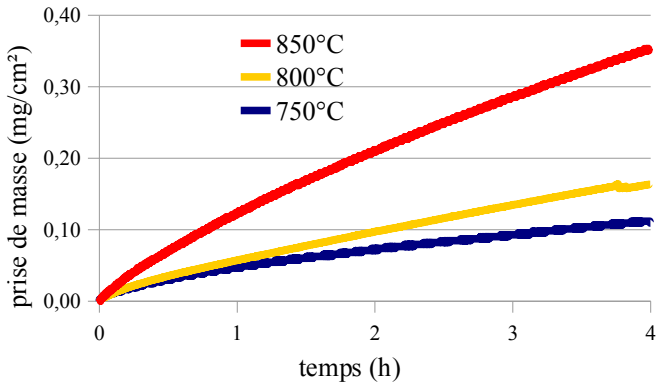


figure 30 : variation de masse par unité de surface en fonction du temps de l'échantillon CrN pour les températures 750, 800 et 850°C.

L'allure générale des thermogrammes renseigne sur deux principaux points. Premièrement, une augmentation de température conduit à une augmentation de la prise de masse, révélatrice d'un phénomène d'oxydation plus important. Cette observation est conforme à l'évolution attendue de la prise de masse en fonction de la température qui suit une loi théorique exponentielle inverse du type :

$$(\Delta m)^n = A.exp(\frac{-B}{T})$$

avec : A et B des constantes strictement positives,

n un entier strictement positif.

Deuxièmement, une augmentation du temps de maintien à l'isotherme conduit à une augmentation de la prise de masse. Cette observation classique est également en accord avec l'évolution de la prise de masse en fonction du temps qui suit une loi parabolique du type :

$(\Delta m)^2 = C.t$ avec C une constante strictement positive.

Le fait que l'exposant n soit égal à 2 signifie que l'étape limitante de la réaction est constituée par la diffusion des espèces jusqu'au front d'oxydation. L'allure des thermogrammes est donc en accord avec le comportement théorique reporté lors d'études précédentes ([105], [150], [151]).

La figure 31 présente les thermogrammes obtenus à 800°C pendant 4 heures pour les dépôts CrN et CrAlN et, pour comparaison, pour l'acier M2 non revêtu. Les valeurs enregistrées pour la prise de masse de l'acier ont été divisées par 10 pour une meilleure lecture du graphique.

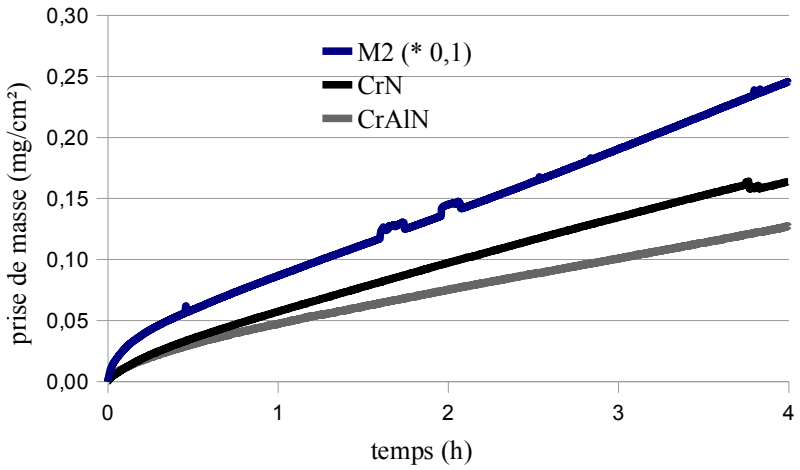


figure 31 : prise de masse par unité de surface à 800°C pendant 4 heures pour l'acier M2 (* 0,1), CrN et CrAlN.

Il est important de remarquer l'effet bénéfique des revêtements sur la protection contre l'oxydation. En effet, la résistance à l'oxydation est accrue d'environ un facteur 20 entre l'acier revêtu et l'acier nu. Les films minces jouent donc bien leur rôle protecteur.

A partir des courbes de profil parabolique présentées précédemment, il est possible de calculer la valeur de la constante cinétique k_p pour chaque température (figure 32). La comparaison des dépôts entre eux montre le meilleur effet protecteur de CrAlN, quelle que soit la température considérée. Les cinétiques d'oxydation sont ainsi divisées par 2 à 750°C, et demeurent 25 % inférieures à 850°C.

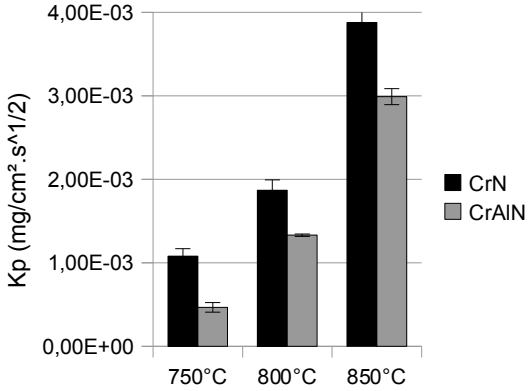


figure 32 : évolution de la constante cinétique k_p pour les revêtements CrN et CrAlN entre 750°C et 850°C.

Le meilleur caractère protecteur dû à la présence d'aluminium peut être expliqué par un ralentissement de la cinétique d'oxydation, probablement induit par la formation d'une couche de passivation en surface du revêtement et détectée par de nombreuses équipes ([152], [153], [154], [155]).

Le calcul des constantes cinétiques pour différentes températures permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation E_a du processus d'oxydation sur la plage de température considérée. Ainsi, une vision thermodynamique globale du phénomène d'oxydation est possible. Un exemple de tracé est présenté figure 33. La droite obtenue a une pente égale à $-E_a/R$.

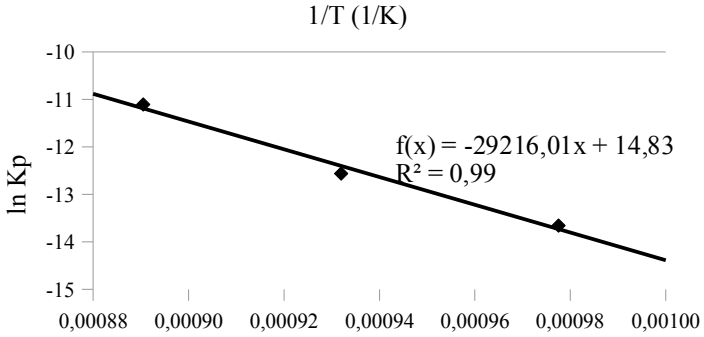
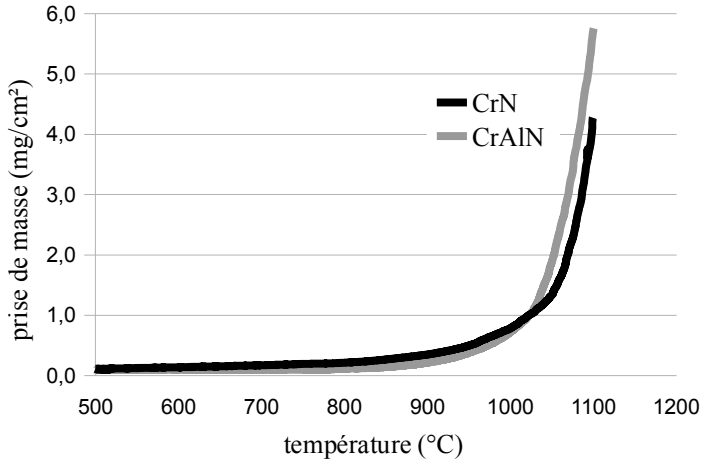


figure 33 : tracé du logarithme de la constante cinétique de CrN en fonction de l'inverse de la température absolue.

Le calcul des énergies d'activation permet de mettre encore en exergue l'effet bénéfique de l'addition d'aluminium à CrN : l'énergie d'activation augmente de 243 kJ/mol pour CrN, à 356 kJ/mol pour CrAlN. Pour comparaison, l'énergie d'activation du substrat nu a été calculée à 190 kJ/mol, et celle des revêtements TiN et TiSiN vaut respectivement, 193 kJ/mol et 260 kJ/mol [117]. Le système CrAlN est donc globalement plus réfractaire que CrN et que les meilleurs films nanocomposites base TiN sur la plage de température considérée.

La caractérisation de l'oxydation en mode dynamique permet par ailleurs de déterminer la température critique d'oxydation, mais également d'obtenir des informations sur le comportement des revêtements aux plus hautes températures, au-delà de 1000°C. La figure 34 représente les thermogrammes obtenus pour les deux revêtements.



(a)

revêtement	T_c (°C)
CrN	**698**
CrAlN	**820**

(b)

figure 34 : (a) thermogrammes des revêtements CrN et CrAlN obtenus en mode dynamique de 500°C à 1100°C et (b) les températures critiques d'oxydation correspondantes.

La détermination de la température critique d'oxydation est réalisée en utilisant une méthode mathématique itérative basée sur les moindres carrés non linéaires [156]. Physiquement, cette valeur correspond à la température à partir de laquelle la prise de masse n'est plus considéré comme négligeable. Le calcul donne une température critique de 698°C pour CrN et 820°C pour CrAlN, soit un « retard à l'oxydation » de plus de 120°C. Les observations précédentes relatives à l'amélioration du caractère réfractaire de CrN par l'ajout d'aluminium sont donc confirmées. La cinétique d'oxydation est donc bien ralentie par la présence d'aluminium.

Un examen plus fin de l'allure des thermogrammes en mode dynamique tendrait à montrer que le caractère plus réfractaire de CrAlN est à considérer sur une plage de températures inférieure à 1000°C, correspondant par ailleurs aux températures mises en jeu en usinage. Dans ce domaine, la prise de masse surfacique de CrAlN est plus faible que CrN. En revanche, au-delà de cette température limite, il semble que le revêtement subisse une oxydation accélérée qui conduit à des valeurs de prise de masse accrues en fin d'essai (4,2 mg/cm^2 pour CrN et 5,9 mg/cm^2 pour CrAlN). L'hypothèse de transformations de phases ou de formation de fissures qui modifieraient la surface exposée ne sont pas à exclure pour expliquer ce comportement ultime.

3.2.1.2. Analyse cristallographique post mortem

Les échantillons oxydés pendant 4 heures à 800°C ont été caractérisés par diffraction des rayons X (figure 35).

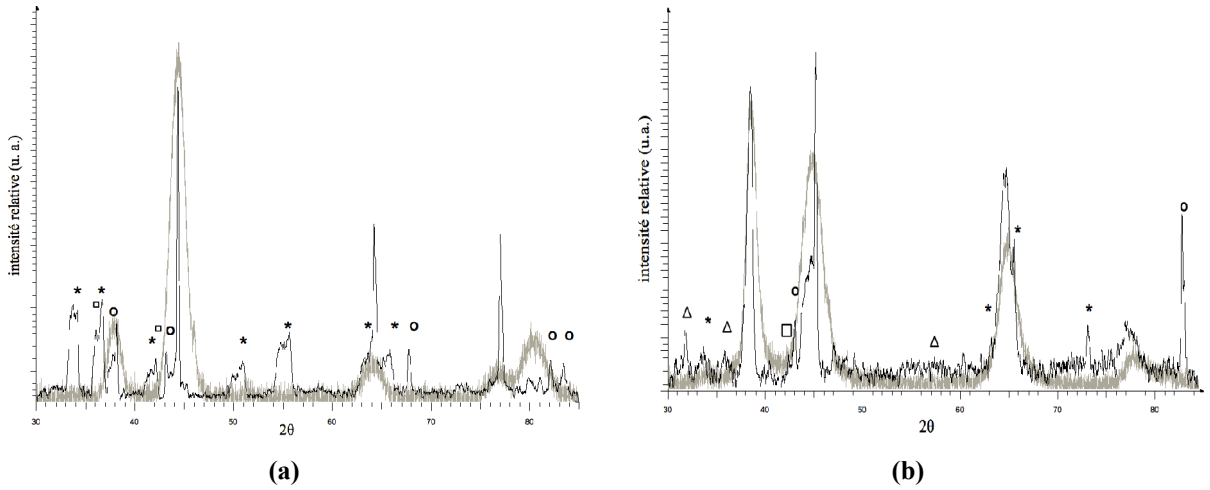


figure 35 : diffractogrammes des échantillons CrN (a) et CrAlN (b), avant (gris) et après oxydation (noir) pendant 4 heures à 800°C. Différentes phases sont détectées : Cr_2N (cercles), Cr_2O_3 (astérisques), Al_2O_3 (triangles) et Fe_xO_y (carrés).

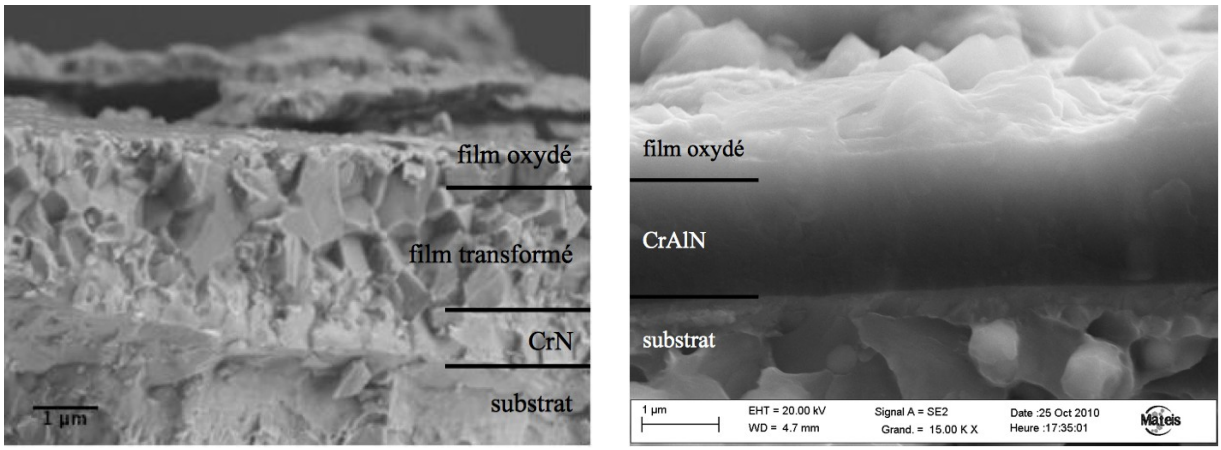
Comme attendu, le diffractogramme de l'échantillon CrN indique que la phase déposée est transformée par l'oxydation. La présence de pics relatifs à la structure initiale signifie qu'une fraction de CrN est encore intacte d'un point de vue chimique. Les pics sont plus fins ce qui est à corréler avec un grossissement des grains. En comparaison avec la structure initiale, le calcul de la taille des cristallites après oxydation selon Debye-Scherrer donne une dimension moyenne de 40 nm, soit des grains six fois plus gros. Une partie de la phase CrN a disparu au profit d'une

faible fraction volumique de Cr_2N et d'une part importante d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et d'oxydes de fer type hématite et wüestite comme déjà relaté par Mège et al. [105]. Les analyses DRX ne concernant qu'un faible volume proche de la surface (incidence rasante de 1°), les traces d'oxyde de fer détectées en surface de l'échantillon indique une diffusion du fer sur l'épaisseur totale du revêtement.

Le revêtement CrAlN est nettement moins affecté que CrN. En effet, les pics de la structure initiale sont encore bien visibles et légèrement plus fins. L'influence de l'échauffement au niveau des grains est également plus limitée, leur taille a seulement triplée pour atteindre une vingtaine de nanomètres. La phase Cr_2N, détectée précédemment, est également visible, mais en moindre quantité. Il en est de même pour les phases d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et d'oxyde de fer. Il existe aussi quelques pics pouvant être attribués à une phase d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 aux vertus protectrices avérées, mais là encore, en moindre quantité.

3.2.1.3. Morphologie après oxydation

La figure 36 représente les coupes fractographiques des revêtements CrN et CrAlN après l'essai d'oxydation à 850°C pendant 4 heures.



(a) **(b)**

figure 36 : clichés MEB en coupe des revêtements CrN (a) et CrAlN (b) oxydés pendant 4 heures à 850°C

Malgré le traitement thermique à haute température, les films résistent bien à l'oxydation. Comme détectée précédemment par diffraction des rayons X à 800°C, une zone de revêtement

encore intacte est présente pour les deux compositions. Néanmoins, l'effet de l'oxydation se ressent sur la microstructure.

Le revêtement CrN présente une couche d'oxyde superficielle d'environ 400 nm, suivie d'une zone de forte coalescence des grains sur une épaisseur de 1,8 µm. La zone intacte mesure environ 800 nm. En ce qui concerne CrAlN, la meilleure résistance à l'oxydation calculée précédemment montre son efficacité. En effet, pour ce dépôt, l'épaisseur de la couche d'oxyde superficielle est réduite à environ 250 nm. Le reste du revêtement est très peu affecté comme l'atteste l'analyse DRX précédente, et la zone intacte mesure environ 1,3 µm. Cette dernière zone est également le siège d'une coalescence des grains, réduite par rapport à CrN, mais qui est suffisante pour masquer la structure colonnaire initiale.

3.2.2. Comportement tribologique

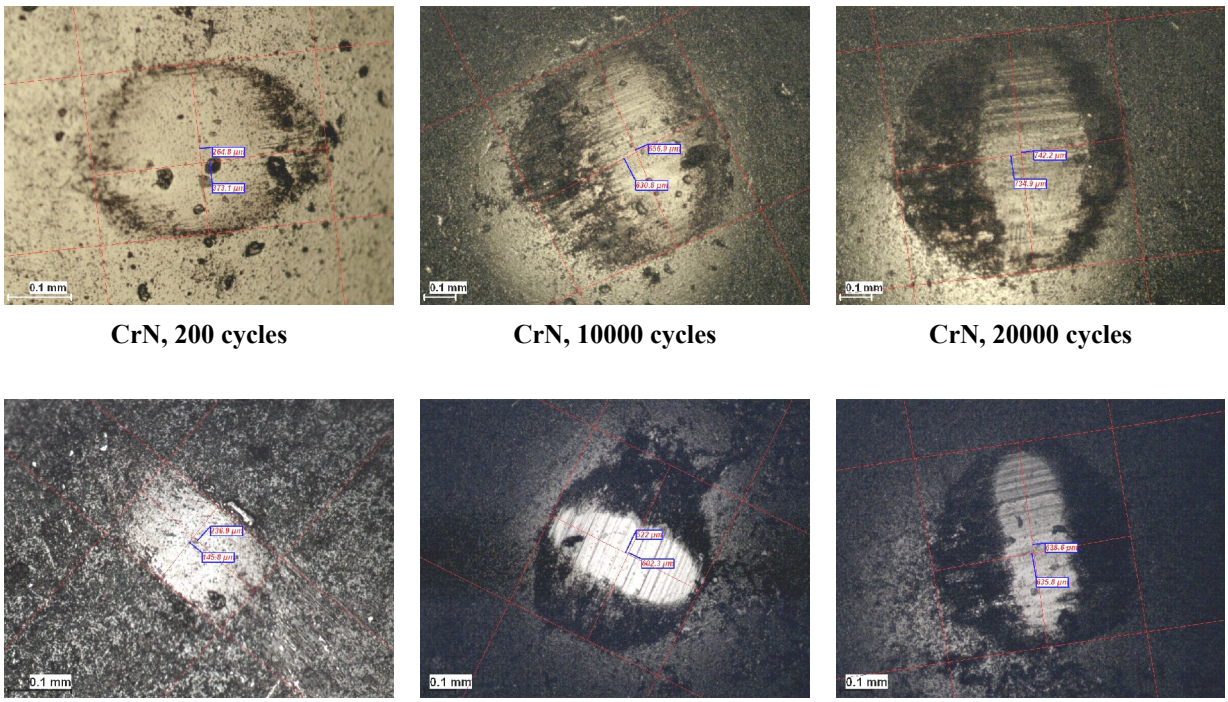
Le comportement tribologique de CrN et CrAlN est étudié sur un tribomètre linéaire avec une configuration bille revêtue - plan nu. Les essais sont réalisés sur une plage de 200 à 20000 cycles, correspondant à une distance comprise entre 4 et 400 mètres et en utilisant les paramètres expérimentaux résumés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : paramètres expérimentaux des essais de frottement mis en jeu avec le tribomètre linéaire alternatif.

diamètre bille	10 mm
charge normale	5 N
diamètre de contact de Hertz théorique	110 µm
Pression maximale de contact théorique de Hertz	780 MPa
vitesse	100 mm/s
fréquence	5 Hz
longueur de trace	10 mm
température	ambiante
environnement	air, 30 % RU

3.2.2.1. Morphologie des traces d'usure

Les traces d'usures sont systématiquement observées après les essais d'endurance afin d'estimer le nombre critique de cycles conduisant au perçage de la couche. La figure 37 présente les différents faciès d'usure des revêtements après 200, 10000 et 20000 cycles.



CrN, 200 cycles **CrN, 10000 cycles** **CrN, 20000 cycles**

CrAlN, 200 cycles **CrAlN, 10000 cycles** **CrAlN, 20000 cycles**

figure 37 : clichés optiques des faciès d'usure pour les dépôts CrN et CrAlN après 200, 10000 et 20000 cycles.

Les métallographies montrent que le revêtement CrN présente une très bonne adhérence au substrat, attestée par l'absence d'éclats ou d'une délamination jusqu'à 20000 cycles. Le film CrAlN montre le même très bon comportement, et cela en dépit d'une épaisseur plus faible (1,5 µm).

L'usure globale des échantillons est uniforme et plutôt douce. De fines rayures parallèles à la direction de frottement sont observées. Pour les deux films, aucun phénomène de transfert massif du plan vers le dépôt n'est constaté, hormis sur une couronne plus sombre ayant l'apparence d'une poudre rougeâtre, compactée et peu adhérente. L'observation par microscopie électronique à transmission et l'analyse EDX qualitative d'un faible volume de débris prélevé sur l'essai mis en œuvre pour CrN après 20000 cycles sont présentées figure 38.

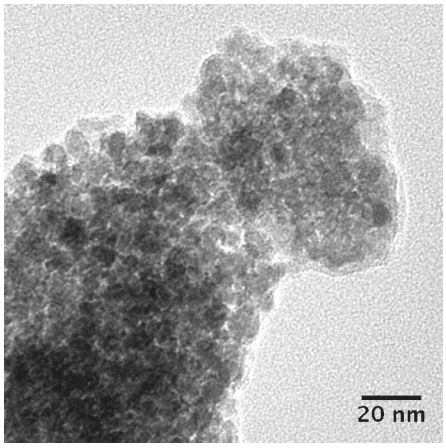


figure 38 : cliché MET des débris d'usure issus de l'essai d'endurance pour CrN après 20000 cycles.

Les débris d'usures sont composés de sphères d'une dizaine de nanomètres de diamètre, agglomérées entres elles sous la forme d'amas compacts. L'analyse par EDX permet de détecter uniquement la présence de fer et d'oxygène issus de l'oxydation du plan durant l'essai. Aucun débris relatif au revêtement n'a été identifié, probablement dû aux faibles volumes usés, de l'ordre de 10^{-3} mm^3. La morphologie des débris peut s'expliquer par une usure adhésive des surfaces mises en jeu dans le contact. Lors des essais, des jonctions sont formés entre le plan et le revêtement. La rupture de ces liaisons s'accompagne d'arrachements de matières. L'oxydation des particules arrachées durant l'essai est activée par l'énergie générée dans le contact. Certaines particules sont bloquées à l'intérieur du contact et sont broyées en une fine poudre qui se compacte essentiellement à l'avant et l'arrière de la trace.

3.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement

La figure 39-a montre l'évolution du coefficient de frottement du revêtement CrN pour tous les essais entre 200 et 20000 cycles. La courbe est tracée en fonction du logarithme du nombre de cycles afin de mettre en évidence à la fois, la période transitoire en début d'essai et le régime stabilisé.

Le régime transitoire est similaire pour tous les essais. Le coefficient de frottement augmente de 0,2 à 0,65, puis décroît et se stabilise autour de 0,55. Cette période de quelques centaines de cycles peut être envisagée comme la phase de rodage du système durant laquelle les aspérités de

surfaces sont éliminées. Le régime stable est caractérisé par la tendance de μ à augmenter jusqu'à environ 0,6 pour les nombres de cycles élevés.

Les évolutions des coefficients de frottement de CrN et CrAlN après 20000 cycles sont comparées sur la figure 39-b.

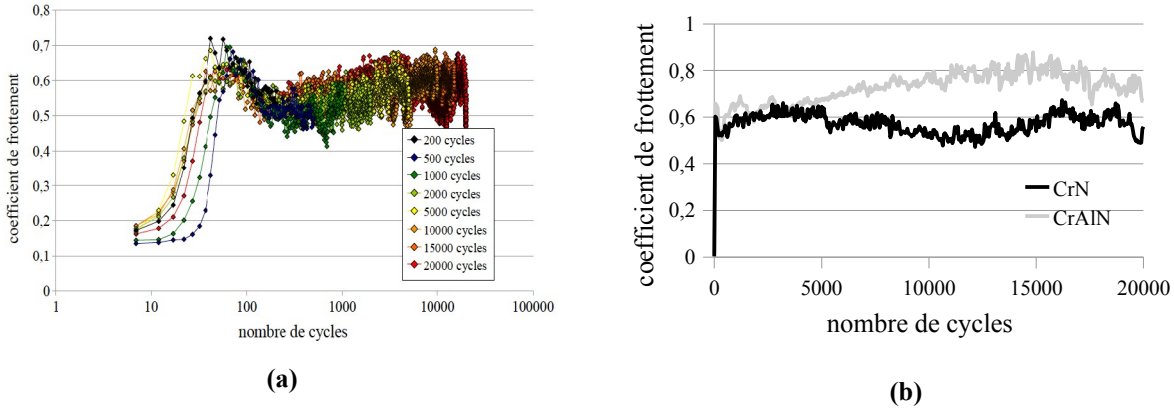
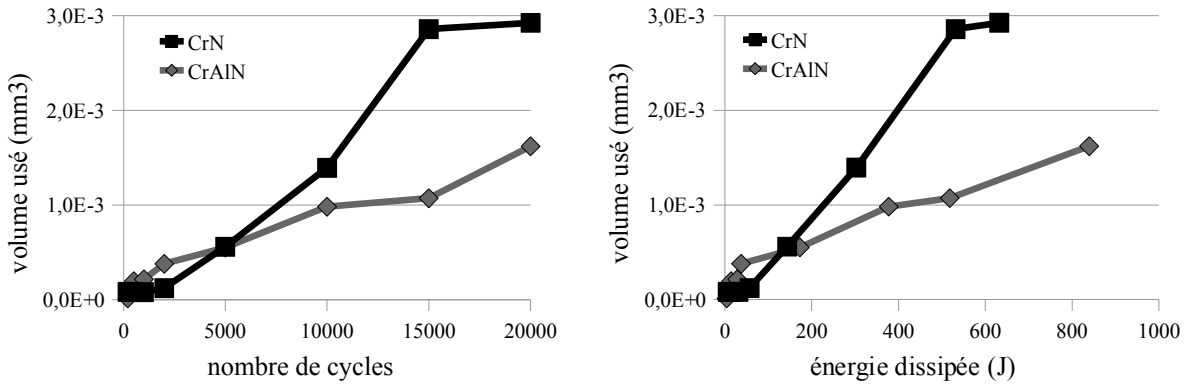


figure 39 : (a) évolution du coefficient de frottement du revêtement CrN entre 200 et 20000 cycles en fonction du nombre de cycles (échelle logarithme) et (b) comparaison avec le coefficient de frottement de CrAlN (échelle linéaire).

Les deux revêtements ont un coefficient de frottement μ voisin de 0,6 jusqu'à environ 5000 cycles. Au-delà, μ tend à osciller autour de cette valeur pour CrN, alors qu'il augmente jusqu'à environ 0,8 pour CrAlN. Comme vu précédemment, cette différence de comportement n'est pas due à des phénomènes de délamination des couches ou de transfert du plan vers le revêtement. Il est possible d'envisager que la nature de la couche superficielle du revêtement soit modifiée aux alentours de 5000 cycles, transformant ainsi le contact et donc ses propriétés tribologiques intrinsèques.

3.2.2.3. Evolution de l'usure

L'énergie spécifique d'usure (ESU) représente la quantité d'énergie nécessaire pour user un volume donné de matière, plus la valeur de l'ESU est élevée et plus le matériau est résistant. Le tracé du volume usé en fonction du nombre de cycles (figure 40-a) et de l'énergie dissipée dans le contact (figure 40-b) est représenté ci-dessous pour les deux revêtements.



(a) **(b)**

figure 40 : (a) évolution du volume usé en fonction du nombre de cycles et (b) de l'énergie dissipée dans le contact.

La valeur de l'énergie spécifique d'usure est donnée par l'inverse de la pente de la droite du volume usé en fonction de l'énergie dissipée. Le calcul donne une valeur d'ESU de 196 kJ/mm^3 pour CrN contre 475 kJ/mm^3 pour CrAlN. Ainsi, le revêtement CrAlN a une résistance à l'usure double de celle de CrN, ce qui pourrait être cohérent avec une dureté plus élevée. De plus, comme le représente la figure 40-b, il semble exister deux cinétiques d'usure différentes pour les deux matériaux. En effet, pour les faibles nombres de cycles (< 5000), le volume d'usure de CrAlN est supérieur à celui de CrN et cela pour une énergie dissipée comparable figure 40-a. Cette tendance s'inverse pour les nombres de cycles supérieurs à 5000, pour lesquels l'augmentation du volume de matière usée s'atténue pour CrAlN, lorsqu'elle s'accentue pour CrN. Comme dans le cas de l'oxydation, des transformations dynamiques d'ordre structural, peuvent être envisagées pour expliquer une usure moindre couplée paradoxalement à un frottement plus élevé. Dans la suite, nous nous proposons d'approfondir cette voie.

3.3. Mécanismes mis en jeu : rôle de la démixtion de CrAlN

Les résultats précédents montrent que l'addition d'aluminium à CrN permet d'augmenter la dureté et d'obtenir une structure composée de grains plus fins. La protection vis-à-vis de l'oxydation, tout comme la résistance à l'usure sont améliorées, cette dernière s'accompagnant pourtant d'un frottement plus important.

Afin d'expliquer l'origine des excellentes propriétés du revêtement CrAlN, la stabilité de la structure a été étudiée d'un point de vue thermique et d'un point de vue tribologique.

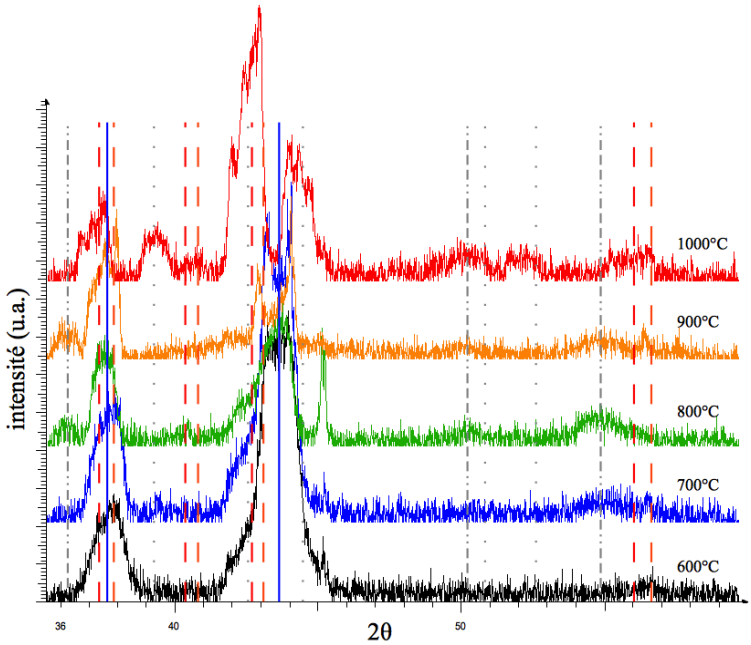
3.3.1. Stabilité thermique des revêtements

La stabilité thermique des revêtements est étudiée en effectuant une série de recuits dans un four tubulaire en quartz. Des échantillons d'acier HSS M2 revêtus de CrN et CrAlN sont recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure. Afin de suivre uniquement le comportement de la structure à haute température, un vide primaire d'environ 1.10^{-3} mbar est réalisé avant chauffage. Cette phase de pompage est suivi d'un balayage à l'argon à une pression constante de 5 mbar, pour s'affranchir au mieux de l'oxydation des films durant les recuits. Le balayage d'argon est maintenu jusqu'au refroidissement des échantillons à température ambiante. Les échantillons traités sont analysés par diffraction des rayons X sous une incidence rasante de 1° (figure 41).

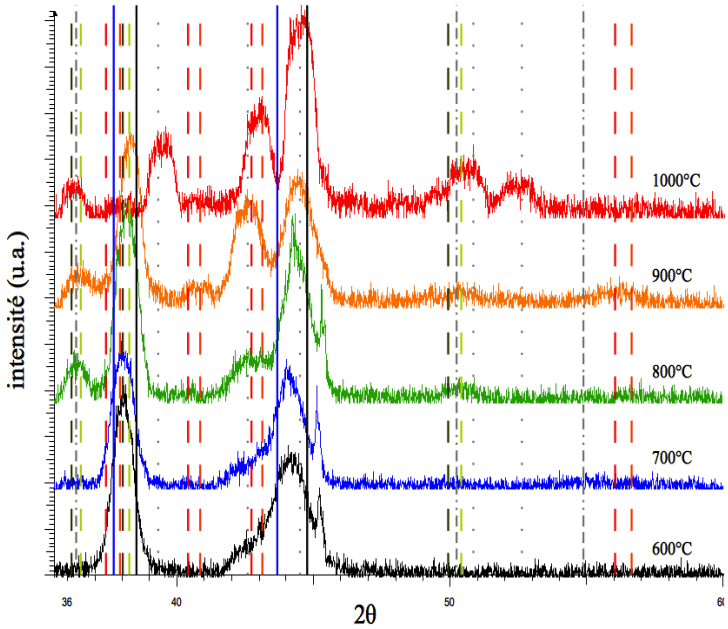
A 600°C, la phase hexagonale compacte Cr_2N (JCPDS 79-2159) apparaît selon la réaction :

$$2CrN \rightarrow Cr_2N + \frac{1}{2} N_2$$

Ce type de décomposition a déjà été référencé par Mayrhofer et al. [69] sur des films minces CrN similaires. C'est également dans cette gamme de température qu'a été précédemment déterminée la température critique d'oxydation de CrN. Cette réaction se poursuit jusqu'à environ 800°C où commence à apparaître la variante sur-stœchiométrique β-Cr_2N (JCPDS 35-0803) de cette phase. A cette température, une nouvelle phase est détectée, correspondant à la phase hexagonale compacte σ-FeCr (JCPDS 05-0720). Comme précédemment, le fer du substrat semble diffuser sur toute l'épaisseur du revêtement. L'augmentation de la température jusqu'à 900°C amplifie la réaction de décomposition. La phase cubique à faces centrées CrN disparaît au profit des deux phases hexagonales Cr_2N et β-Cr_2N. A 1000°C, les phases Cr_2N, β-Cr_2N et σ-FeCr coexistent.



(a) CrN



(b) CrAlN

figure 41 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des échantillons CrN (a) et CrAlN (b) recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon. Les positions des pics indiqués sont issues des fiches JCPDS. Les pics sont référencés comme suit : en traits pleins, les composés nitrurés initiaux CrN-cfc (bleu) et AlN-cfc (noir) ; en tirets, les formes décomposées Cr_2N-hc (orange), β-Cr_2N-hc (rouge), AlN-hc (vert foncé) et AlN-azide-hc (vert clair) ; en traits pointillés, la forme oxydée Cr_2O_3 (gris) ; en traits mixtes tirets-pointillés, la phase σ-FeCr-hc (gris).

Finalement, à haute température, la phase CrN se « dénitrure » progressivement pour aboutir à un mélange de phases hexagonales compactes Cr_2N et β-Cr_2N. En outre, les pics tendent à s'affiner tout au long des essais ce qui est cohérent avec un grossissement des grains.

Pour ce qui concerne le revêtement CrAlN, une modification de la structure est observée dès 600°C. En effet, les pics initiaux sont déplacés vers les faibles angles, à une valeur de 2θ intermédiaire entre CrN-cfc et AlN-cfc. Plusieurs interprétations peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène comme la relaxation des fortes contraintes de compression contenues dans le film. Un autre phénomène qui pourrait être à l'origine de ce déplacement serait un réarrangement atomique qui permettrait d'accommoder la différence de longueur des liaisons Cr-N et Al-N. Un phénomène de démixtion entre CrN-cfc et AlN-cfc est également envisageable. Là encore, les liaisons seraient accommodées à une distance intermédiaire entre CrN et AlN. Ce type de décomposition a en outre déjà été relaté dans la littérature pour ce type de matériau ([89], [99], [98]) pour des températures plus élevées. L'échantillon recuit à 800°C montre une modification importante de la structure. En effet, un début de croissance d'une nouvelle phase AlN cristallisée sous forme de réseau hexagonal compact (JCPDS 76-0566) est observé. Cette transformation est également accompagnée de l'apparition de la phase Cr_2N-hc (JCPDS 79-2159) préalablement détectée pour CrN. Soulignons que c'est autour de cette température qu'a été évaluée la température critique d'oxydation de CrAlN. Une augmentation de la température jusqu'à 900°C favorise la transformation précédente et une nouvelle variété de nitrure d'aluminium hexagonal compact apparaît (JCPDS 87-1054). Néanmoins, une faible fraction volumique de CrN-cfc et d'AlN-cfc demeure. A 1000°C, il est possible d'affirmer que les phases hexagonales compactes AlN et Cr_2N sont encore présentes, ce qui n'est pas le cas pour CrN-cfc et AlN-cfc. La phase σ-FeCr est également détectée en faible quantité, ainsi que la phase oxydée Cr_2O_3 (JCPDS 74-0326).

Pour résumer, le revêtement CrAlN subit plusieurs transformations majeures au cours des recuits à différentes températures. La phase initiale CrAlN-cfc est tout d'abord décomposée en deux phases cubiques faces centrées CrN et AlN, qui sont ensuite à leur tour décomposées en phases hexagonales compactes Cr_2N et AlN.

La figure 42 synthétise ces résultats et précise les domaines de stabilité thermique des différentes phases.

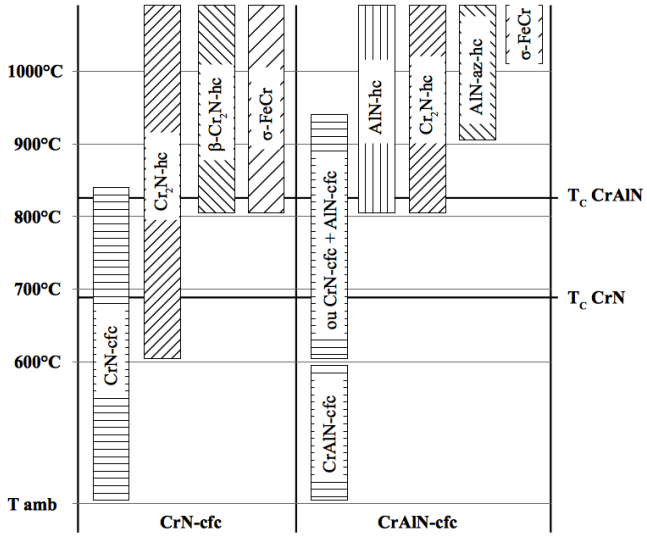


figure 42 : domaines de stabilité thermique des phases nitrurées pour les revêtements CrN et CrAlN.

D'après les observations précédentes, le revêtement CrAlN possède une meilleure stabilité thermique que CrN. En effet, l'apparition de la première transformation en Cr_2N est retardée d'environ 200°C par rapport à CrN. En outre, cet écart est de l'ordre de grandeur de la différence des températures critiques d'oxydation. Pour les deux revêtements, le phénomène d'oxydation serait donc corrélé à la première décomposition du film initial en Cr_2N. Cette étape devient ainsi prépondérante dans l'initiation du processus d'oxydation.

Le retard à l'oxydation de CrAlN résulte ainsi d'un effet indirect de l'aluminium, susceptible, par la solution solide qu'il forme avec le chrome et l'azote, de limiter le départ d'azote [98].

Au-delà de 800°C, les deux films intègrent la phase Cr_2N. Un autre mécanisme doit donc être proposé pour expliquer le caractère plus réfractaire de CrAlN par rapport à CrN. L'analyse globale obtenue par diffraction des rayons X mérite alors d'être complétée par un examen plus local de la microstructure du film ternaire après recuit.

Pour ce faire, un dépôt de CrAlN a été réalisé sur une barrette d'acier de 100 µm d'épaisseur et recuit à 1000°C pendant 1 heure dans les mêmes conditions que les traitements thermiques précédents.

La figure 43 présente l'observation, par microscopie électronique en transmission en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field), de l'échantillon CrAlN recuit à 1000°C pendant 1 heure. Dans ce mode d'imagerie particulier, les contrastes sont fonction de la chimie des composants inclus dans la lame mince.

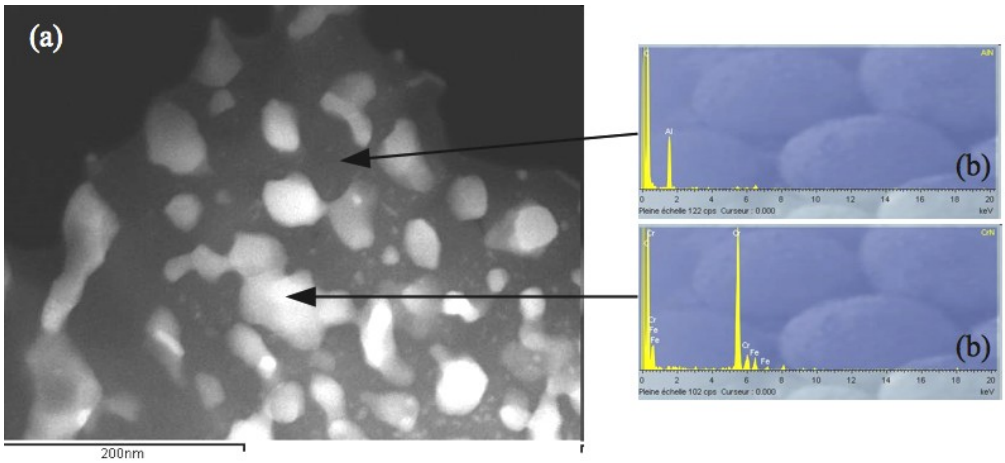


figure 43 : (a) observation par MET en mode HAADF et (b) spectres d'analyse EDX (b) d'une lame mince issue du revêtement CrAlN recuit à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon.

A la suite du traitement thermique, il apparaît que la monophase initiale s'est transformée en structure biphasée composée de grains d'environ 50 nm de diamètre riche en chrome et d'une seconde phase majoritairement riche en aluminium. Les grains blancs sont riches en chrome, et constitués donc de Cr_2N. La « matrice » est quant à elle composée de la phase riche en aluminium, c'est-à-dire AlN-hc. Cette nouvelle organisation de la matière correspond à la phase ultime de la décomposition de CrAlN dans la gamme de températures étudiée. Il est très probable que cette transformation se produise au fur et à mesure de l'échauffement. Ainsi, la phase majoritaire « passive » d'AlN, joue selon nous le rôle de barrière à la diffusion de l'azote d'une part, et de l'oxygène d'autre part, protégeant ainsi les grains de CrN.

Pour conclure, l'augmentation de la résistance à l'oxydation obtenue par l'addition d'aluminium à CrN est donc gouvernée par des modifications structurales du film lui-même. Les deux facteurs suivant peuvent être évoqués :

- d'une part, le retard à l'oxydation peut être expliqué par la présence des liaisons Al-N dans CrAlN qui limitent le départ d'azote à l'origine de l'initiation du processus d'oxydation.
- d'autre part, le ralentissement des cinétiques d'oxydation et l'augmentation de l'énergie d'activation sont le fait de la démixtion de la solution solide initiale CrAlN en grains de CrN dans une matrice réfractaire AlN. Cette dernière phase joue le rôle de barrière de diffusion à l'azote et l'oxygène limitant ainsi la décomposition de CrN en Cr_2N et prévenant l'oxydation prématurée du revêtement.

3.3.2. Stabilité du revêtement CrAlN vis-à-vis de la sollicitation tribologique

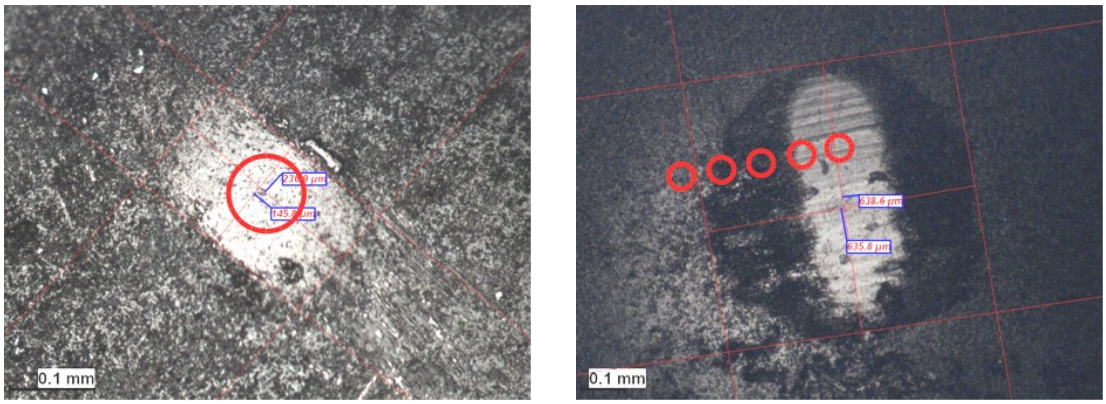
La stabilité des revêtements vis-à-vis des sollicitations physiques, chimiques et/ou mécaniques liées au frottement est étudiée par diffraction des rayons X au sein des traces d'usure. Ces analyses ont été réalisées au département Analyses et Instrumentation de l'Institut Carnot de Bourgogne, sur un appareil Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode au cobalt (λ = 1,79026 Å) et d'un goniomètre D8 GADDS permettant des essais de microdiffraction des rayons X en incidence rasante. Ces analyses sont encore au stade de l'expérimentation et des essais sur une période d'acquisition plus longue sont d'ores et déjà prévus. Néanmoins, les essais préliminaires montrent des résultats très encourageants.

Les tests sont effectués sur une bille de 10 mm de diamètre revêtue de CrAlN. Trois séries d'acquisition sont réalisées :

- des essais sur la bille sans usure servant de témoins,
- des essais dans la trace d'usure après 200 cycles,
- des essais sur la trace d'usure après 20000 cycles.

L'intérêt de cette caractérisation est de déterminer si le frottement peut engendrer des changements de phases et, dans l'affirmative, d'identifier les phases issues de cette transformation.

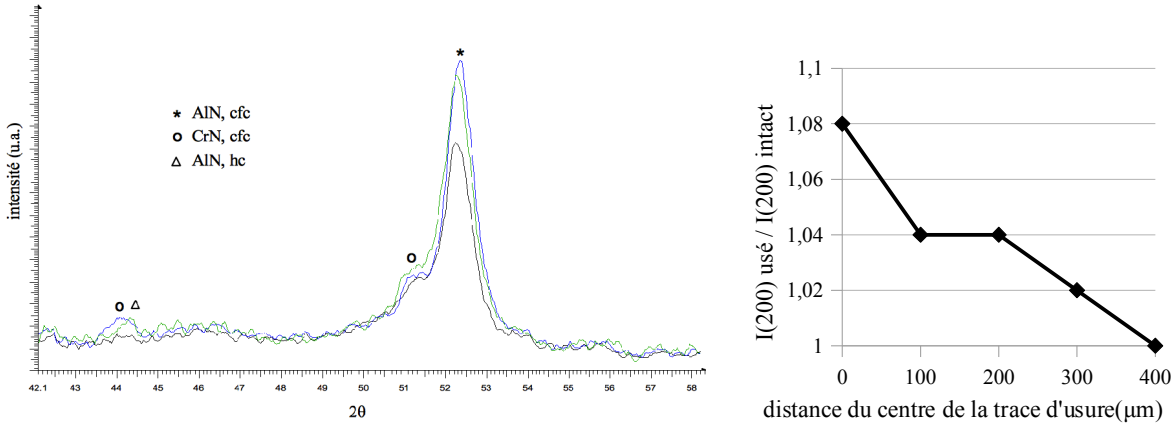
Comme représenté sur la figure 44, l'analyse de la trace d'usure après 200 cycles est localisée en son centre (le cercle rouge indique la position de la sonde d'analyse). Pour l'essai après 20000 cycles, qui présente une surface plus importante, les analyses sont localisées au milieu d'un rayon de la trace, puis à des intervalles réguliers espacés de 100 µm jusqu'à l'extérieur de la trace.



(a) 200 cycles **(b) 20000 cycles**

figure 44 : position des analyses de microdiffraction des rayons X sur les traces d'usure de CrAlN pour 200 cycles (a) et 20000 cycles (b).

Les diffractogrammes correspondant aux acquisitions au centre des traces sont présentés sur la figure 45-a.



(a) **(b)**

figure 45 : (a) diffractogrammes correspondant aux analyses sur la bille sans usure (noir), sur la trace après 200 cycles (bleu) et sur la trace après 20000 cycles (vert), et (b) évolution du rapport $I_{(200)\ usé}$ / $I_{(200)\ intact}$ pour le plan de diffraction (200) de CrN en fonction de l'éloignement au centre de la trace d'usure après 20000 cycles.

Le diffractogramme relatif à la bille sans usure présente un pic intense et large, centré sur l'incidence 52,34°, et qui est relatif au plan (200) de la structure cubique à faces centrées d'AlN (JCPDS 046-1200). Le paramètre de maille est légèrement différent du dépôt obtenu sur acier M2 (4,045 Å) et est égal à 4,06 Å. De plus, un léger épaulement à l'incidence 51,48° est présent et correspondrait à la direction de diffraction (200) de la phase CrN-cfc. Le revêtement initial déposé sur l'acier Z200C12 serait donc composé d'un mélange AlN-cfc et CrN-cfc, cette dernière phase étant en très faible quantité.

Après un essai de 200 cycles, le film CrAlN présente déjà des modifications structurales. En effet, le pic relatif à la phase CrN-cfc (200) est plus « intense », synonyme d'une augmentation de la quantité de cette phase, mais surtout, un nouveau pic appartenant à cette phase apparaît à 44,02°. Ce pic est large et bien défini, malgré le bruit de fond du diffractogramme, et il est issu de la diffraction de la famille de plan (111).

Après 20000 cycles, le film CrAlN montre des transformations structurales plus abouties. Le pic relatif aux plans de diffraction (200) de CrN-cfc se distingue par un nouveau « gain » d'intensité, et un pic correspondant à la phase AlN hexagonale compacte (JCPDS 076-0566) est détecté à 44,42°. Cette observation est valable pour la zone analysée qui est située au milieu du rayon de la trace d'usure. Pour les autres positions d'analyse, l'intensité du pic (200) décroît en fonction de l'éloignement au centre de la trace d'usure (figure 45-b). Au niveau du dernier point d'analyse, à 400 µm du rayon de la trace d'usure, le diffractogramme est équivalent à celui du film sans usure.

De ces observations peuvent être tirées deux informations primordiales. Premièrement, le phénomène de démixtion de la phase CrAlN en CrN et AlN détecté lors des recuits, se produit également lors des essais tribologiques conduits à température ambiante. La comparaison avec les observations réalisées sur les recuits permet d'appréhender la sévérité des essais qui engendrent les mêmes conséquences qu'un recuit à haute température. Deuxièmement, les analyses sur différentes zones de la trace d'usure après 20000 cycles montrent que le phénomène observé est local et concentré uniquement dans le centre de la trace, le revêtement situé hors de la trace étant quant à lui préservé.

Pour comprendre l'effet de la démixtion sur les propriétés mécaniques des revêtements, la dureté et le module d'Young de l'échantillon revêtu de CrAlN et recuit à 1000°C pendant 1 heure, ont été mesurés (figure 46). Il s'avère que selon la zone indentée, deux populations de valeurs sont observées.

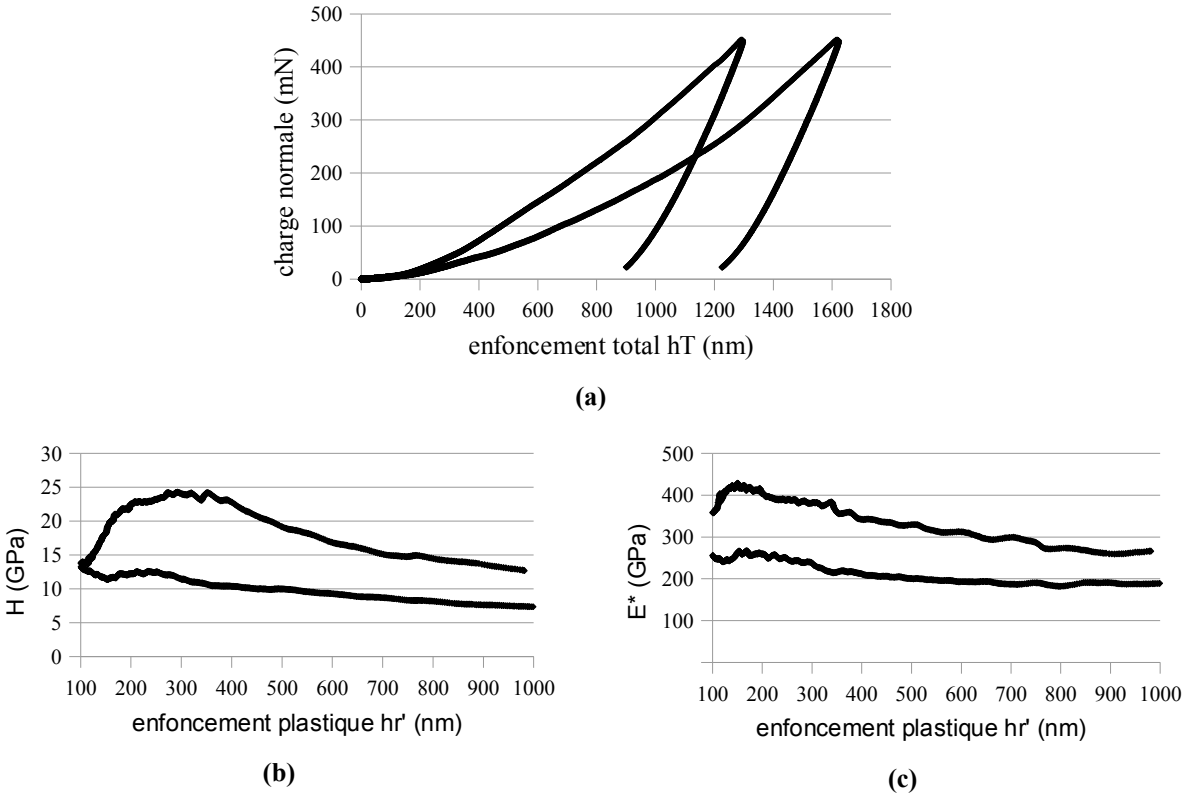


figure 46 : (a) mesures des paramètres mécaniques par nanoindentation de l'échantillon CrAlN recuit à 1000°C pendant 1 heure, courbes de charge-décharge pour les deux comportements, (b) évolution de la dureté *H* en fonction de l'enfoncement plastique, (c) évolution du module d'élasticité réduit *E en fonction de l'enfoncement plastique.**

En effet, les courbes de chargement en fonction de l'enfoncement total de l'indenteur dans le film (figure 46-a) montrent clairement deux pentes distinctes, qui correspondent à deux valeurs de dureté et deux valeurs de module d'élasticité. Une telle réponse duale a déjà été observée par nanoindentation sur un matériau biphasé nanodistribué de zircone par Bernard et al. [157].

Sur la plage d'enfoncement 100-400 nm, les valeurs sont égales à 11 et 20 GPa pour la dureté et 244 et 395 GPa pour le module d'Young réduit. Au-delà, les paramètres *H* et *E** tendent vers les

valeurs caractéristiques du substrat (figure 46-b et c). L'augmentation de H et E^* en début de courbe est attribué à la phase σ-FeCr présente en surface de l'échantillon.
D'après les résultats de la littérature, il paraît raisonnable d'attribuer les hautes caractéristiques mécaniques à la phase riche en chrome (CrN ou Cr_2N) ([158], [159], [64]) et les caractéristiques moins élevées à la phase riche en aluminium (AlN-cfc ou AlN-hc) ([160], [161], [162], [163]).

Ces dernières observations permettent finalement de proposer un éventuel mécanisme d'usure du film CrAlN (figure 47). Rappelons au préalable qu'un phénomène de démixtion local, qui apparaît au cours des essais de frottement, engendre une structure biphasée composée d'une phase dure enrobée dans une phase moins dure. Or, le coefficient de frottement et le volume usé montrent tous deux une transition à 5000 cycles qui se traduit par une augmentation du coefficient de frottement et une tendance à diminuer pour l'usure.

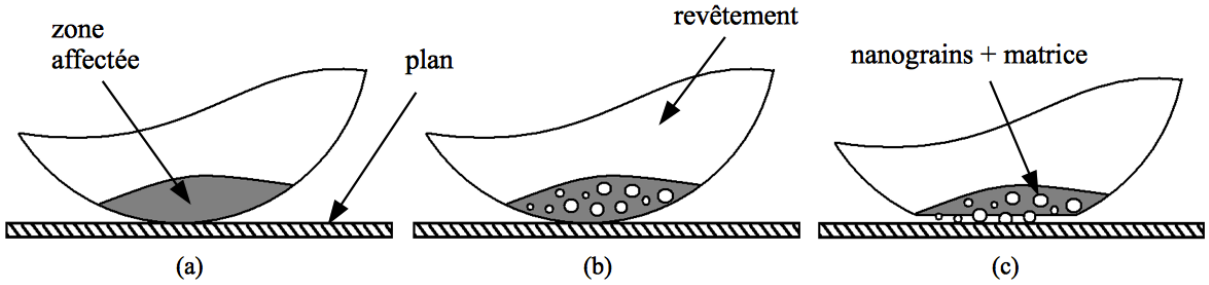


figure 47 : schéma expliquant le mécanisme proposé pour l'usure de CrAlN par démixtion des phases CrN et AlN. L'énergie dissipée dans le contact est transférée à un faible volume du revêtement (a) dans lequel se produit la démixtion de CrAlN puis le grossissement des grains CrN (b). Pour un nombre de cycles important, la matrice est éliminée et le contact s'établit entre le plan et les grains conduisant à une augmentation du coefficient de frottement (c).

En supposant qu'avant 5000 cycles, le système ne reçoit pas l'énergie nécessaire à la décomposition totale de la phase CrAlN, il est envisageable que la couche s'use d'une manière constante et uniforme (figure 47-a). A partir de 5000 cycles, la démixtion des phases intervient de manière plus prononcée (figure 47-b), générant un système matrice-grain dans un volume plus important. La matrice AlN ayant de moins bonnes propriétés mécaniques, s'use préférentiellement, laissant apparaître en surface les grains nanométriques durs (figure 47-c). La force normale, constante durant l'essai, est alors appliquée principalement sur ces îlots, générant une augmentation locale de la pression de contact. Les grains tendent à pénétrer de façon plus

importante dans le plan, conduisant à une augmentation de la force tangentielle nécessaire au déplacement et donc à une augmentation du coefficient de frottement. Durant cette phase d'usure préférentielle des grains émergeant, le reste du revêtement est préservé du contact, ce qui conduit à une diminution de l'usure.

Comme pour l'oxydation, les essais de frottement aboutissent à une démixtion de la phase CrAlN en une phase dure, riche en CrN et une phase moins dure, riche en AlN. Là encore, la microstructure gouverne les propriétés de résistance à l'usure du film.

3.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié puis comparé le comportement, vis-à-vis de l'oxydation et du frottement, de revêtements CrN et CrAlN déposés par arc-PVD sur des échantillons d'acier HSS M2 et des billes d'acier Z200C12.

Les deux revêtements montrent la présence de droplets qui sont les défauts caractéristiques des films synthétisés par PVD. Néanmoins, la présence de ces imperfections ne gène en rien le comportement des couches.

Le film CrN présente une structure cubique à faces centrées, très dense sur une épaisseur de 3 µm, et constituée de grains de 30 à 40 nm. Le paramètre de maille, calculé par la méthode de Rietveld, est égal à 4,145 Å ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature.

Le film CrAlN a une microstructure légèrement colonnaire et une épaisseur plus faible de 1,5 µm. Sa structure correspond à un réseau cubique à faces centrées dans laquelle les atomes d'aluminium substituent le chrome. La structure a un paramètre de maille plus petit dû à la présence de liaisons courtes Al-N qui compriment la maille. La taille de grains est estimée de 10 à 20 nm.

Les deux films ont des caractéristiques mécaniques élevées avec une dureté de 21 GPa et un module d'Young réduit de 342 GPa pour CrN, et une dureté de 29 GPa pour un module de 490 GPa pour CrAlN.

L'étude de la résistance à l'oxydation montre que l'ajout d'aluminium à CrN est bénéfique. Une diminution de l'endommagement est notamment observée avec des cinétiques d'oxydation moindres et une température critique d'oxydation retardée de plus de 120°C. Nous avons montré que cette meilleure protection trouve son origine dans deux facteurs principaux :

- la stabilité thermodynamique des liaisons Al-N dans la solution solide CrAlN qui permet de « renforcer » les liaisons Cr-N en limitant le départ d'azote,
- la démixtion de la solution solide initiale CrAlN et l'apparition de grains de CrN dans une matrice AlN plus stable qui joue le rôle de barrière de diffusion. Cette dernière limite en outre la décomposition de CrN en Cr_2N prévenant de ce fait l'oxydation accélérée du matériau.

La résistance à l'usure des films est étudiée par l'intermédiaire d'essais tribologiques. Le revêtement CrAlN s'avère avoir de meilleures caractéristiques que CrN. En effet, ce film présente des volumes usés plus faibles et une augmentation de l'énergie spécifique d'usure. Paradoxalement, un frottement plus important est observé pour les nombres de cycles supérieurs à 5000. Nous avons montré que le phénomène de démixtion intervient également au cours de ces essais et qu'il est probablement responsable de la meilleure tenue à l'usure de CrAlN. Un modèle d'usure est finalement proposé mettant en œuvre le phénomène de démixtion qui engendre un système matrice ductile – grains durs et qui permettrait de diminuer significativement l'usure des revêtements.

Pour conclure, afin d'améliorer la durabilité de revêtements, il paraît opportun de combiner les propriétés thermiques aux propriétés tribologiques. Une solution consiste ainsi à jouer sur la microstructure des couches. D'après nos observations, une structure biphasée, composée de grains nanométriques enrobés dans une matrice bloquant la diffusion est efficace pour limiter la dégradation des revêtements.
Le chapitre suivant est consacré à une telle structure nanocomposite obtenue par l'addition de silicium à CrN.

4. Durabilité de films nanocomposites base CrN : influence de l'addition de silicium

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'effet bénéfique que peut avoir une structure biphasée sur le caractère protecteur du revêtement vis-à-vis du milieu (oxydation), et des conditions d'usage (usure). Dans le cas du revêtement CrAlN, la démixtion des éléments à l'origine de la structure biphasée n'intervient qu'après une période de « rodage » de la couche.

Dans cette partie, nous étudions le rôle de l'addition de silicium à CrN dans l'optique d'obtenir une structure biphasée directement après dépôt. De nombreuses équipes de recherche ont déjà montré l'intérêt de tels matériaux déposés par pulvérisation magnétron ([83], [164], [165], [73], [81], [28], [76], [166], [167]), mais très peu par évaporation par arc cathodique. Pourtant, ce dernier procédé de dépôt présente bon nombre de qualités qui s'expliquent par son emploi massif dans l'industrie (adhérence élevée, grande densité des couches...).

Nous nous proposons de synthétiser les revêtements CrSiN par évaporation par arc cathodique pour différentes teneurs en silicium puis de les caractériser. Les cibles utilisées sont obtenues par frittage d'un mélange de poudre Cr + Cr_3Si. Le composé Cr_3Si est le promoteur du silicium, tandis que le chrome ajouté sert de "diluant". La teneur en silicium des cibles évolue de 3 at. % à 20 at. % par contrôle de la quantité respective de chaque poudre.

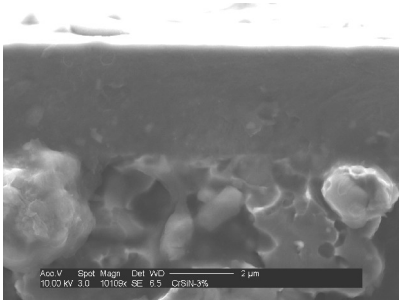
4.1. Caractérisation métallurgique

4.1.1. Morphologie

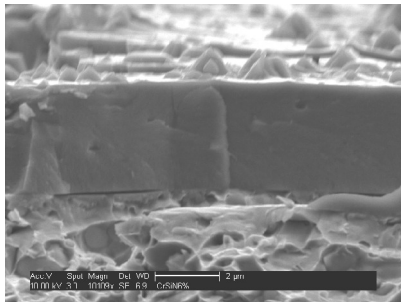
Comme dans le cas précédent du dépôt CrAlN, le revêtement CrN sera étudié car il fera office de référence pour quantifier l'effet de l'ajout de silicium sur les caractéristiques fonctionnelles des couches. Les films CrSiN ont été déposés avec les mêmes paramètres que pour CrN.

Il convient en outre de rappeler que le film CrN présente une structure dense et compacte d'environ 3 µm d'épaisseur et qu'aucun défaut de croissance n'apparaît à l'interface substrat / couche mince. CrN est déposé dans des conditions qui permettent d'obtenir un composé stœchiométrique. L'analyse par diffraction des rayons X révèle le diffractogramme attendu pour CrN sans qu'aucune orientation ne soit privilégiée. La structure du revêtement est composée de grains fins de 30 à 40 nm avec un paramètre de maille calculé par la méthode de Rietveld égal à 4,145 Å. Enfin, le revêtement présente des propriétés mécaniques élevées, caractérisées par une dureté de 21 GPa et un module d'élasticité de 342 GPa.

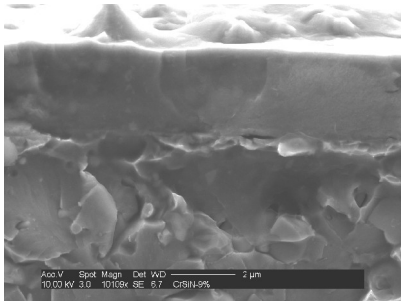
La figure 48 représente les coupes transverses et les surfaces des différents revêtements $CrSi_xN$ observées par microscopie électronique à balayage.



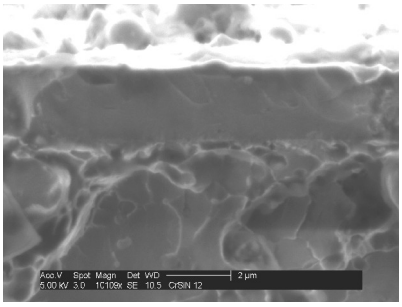
0,6 at. % Si



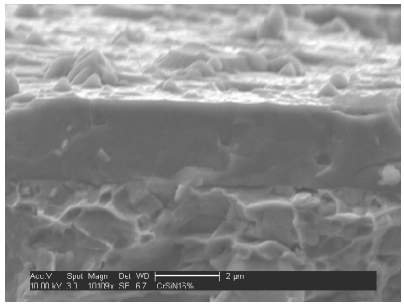
1,8 at. % Si



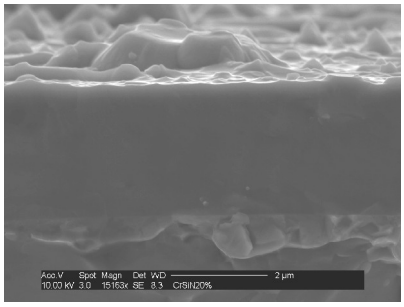
2,8 at. % Si



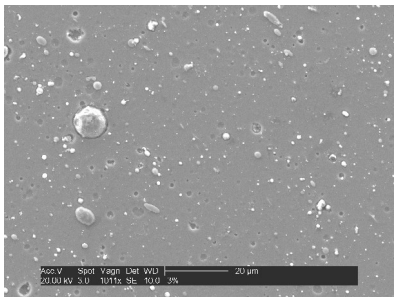
5,0 at. % Si



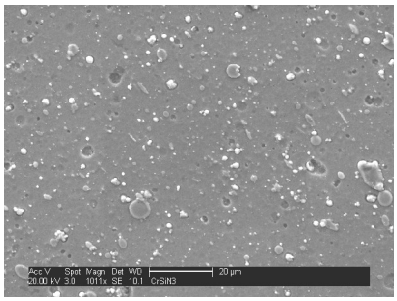
7,7 at. % Si



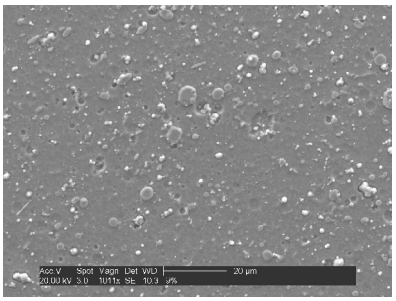
10,8 at. % Si



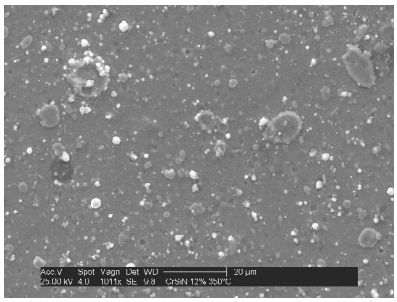
0,6 at. % Si



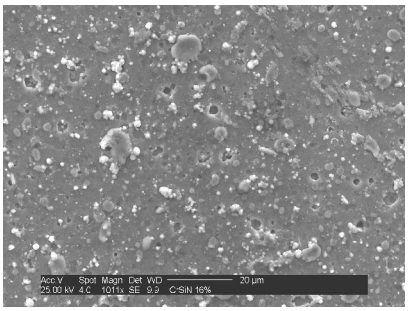
1,8 at. % Si



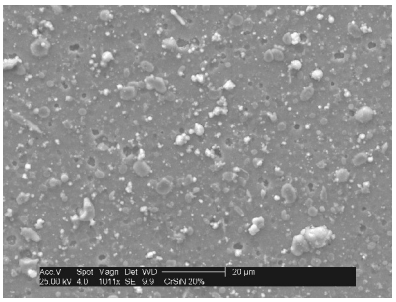
2,8 at. % Si



5,0 at. % Si



7,7 at. % Si

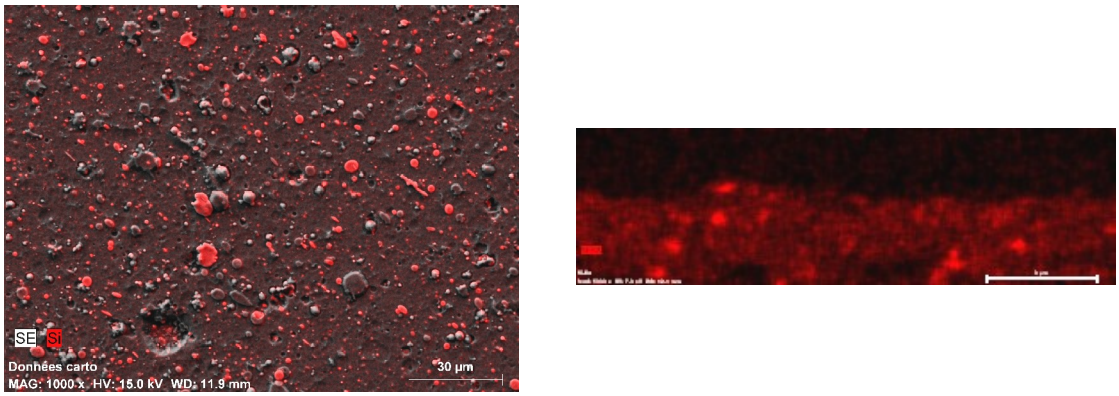


10,8 at. % Si

figure 48 : micrographies par microscopie électronique à balayage des coupes fractographiques et des surfaces des dépôts CrSixN pour différentes concentrations en silicium.

En coupe transversale, il apparaît que toutes les couches ont une structure dense et compacte, sans démonstration de croissance colonnaire. L'addition de silicium ne modifie pas les mécanismes de croissance des dépôts qui subissent probablement des processus de re-nucléation générant cette structure compacte, comme dans le cas de CrN.

L'observation des surfaces indique la présence de défauts composés essentiellement de droplets et de pores. Le nombre de défauts augmente avec la concentration en silicium. Nous attribuons cette évolution à la quantité plus importante de Cr_3Si dans les cibles les plus chargées en silicium. En effet, le composé Cr_3Si présente une température de fusion moins élevée que Cr (1780°C contre 1907°C) [168]. Or les conditions d'évaporation sont basées sur les caractéristiques plus réfractaires du chrome, générant ainsi une quantité plus importante de phase liquide du composé le plus fusible, Cr_3Si en l'occurrence. Cette hypothèse est confirmée par la cartographie EDX du silicium (figure 49). Un nombre important de droplets riches en silicium (en rouge) et provenant de la transformation en phase liquide de Cr_3Si est détecté. Les défauts sont distribués de façon homogène que se soit en surface comme dans l'épaisseur de la couche.



(a) **(b)**

figure 49 : cartographie EDX du silicium, (a) en surface (image électronique + signal X Si) et (b) en coupe, revêtement annoté 5,0 at. % Si.

Enfin, les interfaces substrats / revêtements sont franches et ne présentent pas de défaut d'adhérence. L'épaisseur des couches diffère peu, de 2,4 µm à 3,2 µm.

4.1.2. Composition chimique

La composition chimique élémentaire des films est déterminée par spectrométrie à décharge luminescente. Le Tableau 10 rassemble les concentrations obtenues pour les différents revêtements.

Tableau 10 : analyse quantitative par SDL des films CrN et $CrSi_xN$.

$[Si]_{cibles}$ = Si/(Cr+Si)	Cr (% at.)	Si (% at.)	N (% at.)	Cr/N	**$[Si]_{films}$ = Si/(Cr+Si)**
0	49,7	-	50,3	0,99	**-**
3	51,0	0,6	49,0	1,04	**1,2**
6	52,0	1,8	46,2	1,13	**3,3**
9	51,6	2,8	45,6	1,13	**5,1**
12	53,6	5,0	41,4	1,3	**8,5**
16	45,6	7,7	46,7	0,98	**14,4**
20	44,2	10,8	45,0	0,98	**19,6**

Pour la plupart des dépôts, la stœchiométrie permettant de former CrN est respectée. Une légère augmentation du rapport Cr/N pour les cibles de 6 à 12 % de silicium est néanmoins observée. Il paraît important de souligner la différence de concentration en silicium dans les cibles et au sein des couches. Cette variation est surtout visible pour les cibles ayant des teneurs comprises entre 3 à 12 %. Pour les cibles plus chargées, cet écart à la concentration diminue fortement. Ces différences notables peuvent être expliquées par des phénomènes de pulvérisation différentielle des éléments. Niedhardt et al. [169] ont montré que des atomes de masses différentes ne suivaient pas la même trajectoire durant leur évaporation, conduisant à des différences de concentration entre la chimie initiale des cibles et celle des dépôts résultants. Il pourrait en être de même pour le système Cr-Si. La difficulté principale dans notre cas étant la prise en compte de la contribution des droplets sur la concentration totale d'un élément. En effet, il est envisageable de considérer que l'écart de concentration dû au phénomène de pulvérisation préférentielle est constant entre tous les dépôts, et que les différences proviennent d'un effet de dilution des éléments par le nombre croissant de droplets, qui sont prises en compte dans le dosage global du revêtement.

Dans la suite de l'étude, nous identifierons les différents films par leurs pourcentages atomiques en silicium qui s'étend de 0,6 % à 10,8 %.

4.1.3. Cristallographie

Les diffractogrammes des revêtements $CrSi_xN$ pour différentes teneurs en silicium sont représentés sur la figure 50.

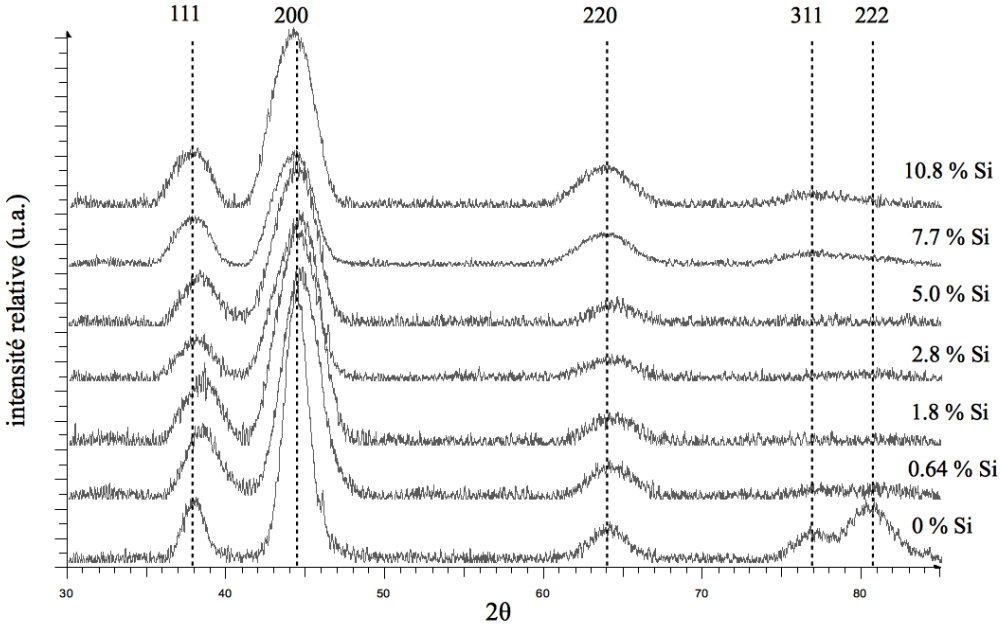


figure 50 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des revêtements $CrSi_xN$ pour les différentes concentrations en silicium.

La position des pics sur les diffractogrammes correspond à la structure du revêtement CrN, c'est-à-dire une structure cubique à faces centrées de type NaCl (JCPDS 011-0065). Aucune orientation préférentielle n'est à signaler durant la croissance des films. L'extinction des plans (311) et (222) dès 0,6 % de silicium est à noter. Cette modification cristallographique peut être attribuée à une perte de symétrie de la structure cubique à faces centrées, qui serait due à l'insertion d'un atome de nature différente comme du silicium.

Dans toute la gamme des concentrations explorées, aucune phase relative au silicium n'est détectée, ce qui laisse présager que cet élément serait présent soit sous forme amorphe, soit sous forme de solution solide d'insertion ou de substitution dans le réseau CrN. Le rapport des rayons atomiques r_{Si} / r_{Cr} qui conditionne l'insertion d'un atome au sein d'un site interstitiel est égal à

0,918. Cette valeur est très supérieure aux conditions de stabilité d'un atome de silicium dans un site tétraédrique (0,224) ou octaédrique (0,414) du réseau CrN, invalidant de ce fait l'insertion du silicium. En revanche, de par la similitude relative des deux rayons, le silicium pourrait se substituer au chrome.

Malgré leurs allures semblables, une analyse plus fine des diffractogrammes indique un élargissement de la largeur des pics à mi-hauteur avec la concentration en silicium, ce qui suggère une diminution de la taille des grains. Cette observation est en outre confirmée par une approche plus quantitative par l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld. La taille des cristallites diminue alors de 12 nm pour CrN à 5 nm pour le film contenant 0,6 % de silicium, puis se stabilise autour de 4 nm pour les autres dépôts.

De plus, un déplacement progressif des pics vers les hautes valeurs angulaires est remarqué pour les concentrations en silicium variant de 0,6 % à 1,8 %, suivi d'un déplacement dans la direction opposée pour les concentrations supérieures. Ce déplacement s'explique par la déformation de la maille CrN. Les valeurs de position des pics nous ont permis de calculer, d'après la méthode de Rietveld, l'évolution du paramètre de maille pour les différents revêtements (figure 51).

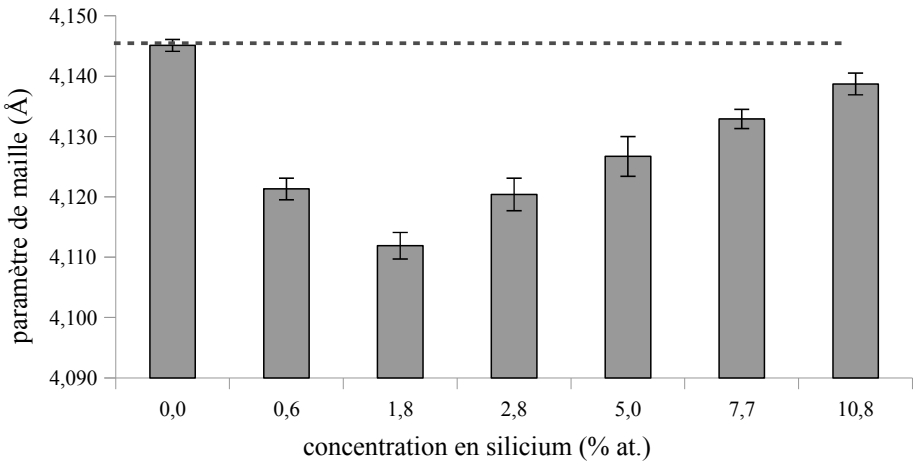


figure 51 : évolution du paramètre de maille des revêtements $CrSi_xN$ en fonction de la concentration en silicium.

Pour tous les films ternaires, le paramètre de maille est inférieur à la référence calculée pour CrN. Cette diminution est attribuée à la substitution des atomes de chrome par des atomes de silicium de rayon atomique inférieur pour former une solution solide Cr(Si)N. Ce phénomène a déjà été observé par Wang et al. [170] sur des films de même nature, synthétisés par

pulvérisation magnétron. Mais comment expliquer que l'évolution de a_0 présente deux tendances opposées ? En effet, a_0 subit une décroissance de 4,145 Å à 4,112 Å pour une concentration en silicium de 0 % à 1,8 %, suivie d'une augmentation jusqu'à 4,139 Å sur la plage 2,8 % à 10,8 % de silicium. Wang et al. observent le même phénomène et expliquent cet effet par une baisse de la solubilité du silicium dans les grains de CrN lorsque leur dimension diminue.

Quelle que soit la cause de l'évolution du paramètre de maille, celle-ci est due à une mise en compression de la maille dans un premier temps qui justifie la diminution de a_0, suivie d'une relaxation progressive qui conduit à la remontée du paramètre de maille. L'explication donnée par Wang et al. va par ailleurs dans ce sens : de moins en moins de silicium peut être incorporé dans la structure CrN, donc cette dernière s'en trouve de moins en moins comprimée. La différence avec le système de Wang et al. est que dans notre cas, la diffraction des rayons X montre qu'il n'y a pas d'évolution de la taille des cristallites au-delà de 1,8 % de silicium. Dans ce cas, une diminution de la solubilité en fonction de la taille des cristallites ne peut être avancée. Il est néanmoins possible de justifier les deux tendances que suit le paramètre de maille. En effet, il est envisageable qu'une concentration seuil en silicium favorise la croissance d'une nouvelle phase enrichie en silicium, qui serait plus stable vis-à-vis des conditions d'élaboration au sein du réacteur PVD. Ainsi, pour des concentrations inférieures à cette limite, le silicium serait incorporé au sein de la structure CrN sous la forme d'une solution solide de substitution et diminuerait donc la paramètre de maille. Au-delà, pour des concentrations supérieures à ce seuil d'environ 2 %, le silicium participerait à la croissance d'une nouvelle phase plus stable, justifiant ainsi une remontée du paramètre de la maille CrN. Cette étape préfigurerait l'établissement de la structure nanocomposite.

La valeur seuil que nous proposons à par ailleurs déjà été reportée dans la littérature par Mercs et al. [34] et Benkahoul et al. [75] comme étant la limite de solubilité du silicium dans la structure CrN (2,2 % pour Mercs et al., et 2,3 % pour Benkahoul et al.). C'est également à cette concentration qu'ils observent la formation d'une structure bi-phasée composée de petits grains.

Le fait que la diffraction des rayons X ne permette pas de détecter de nouvelle phase signifie que celle-ci est sous forme amorphe.

4.1.4. Caractérisation microstructurale

Afin de mieux comprendre la structuration des films, des observations au microscope électronique à transmission (figure 52 et figure 53) ont été réalisées.

Les figures de diffraction sont identiques pour chaque revêtement et correspondent à une structure cubique à faces centrées analogue à celle obtenue pour CrN. La structure déterminée par diffraction des rayons X est confirmée.

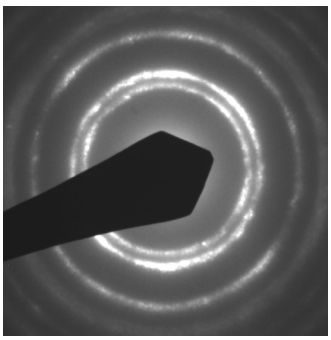
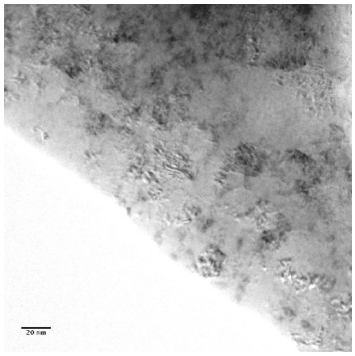
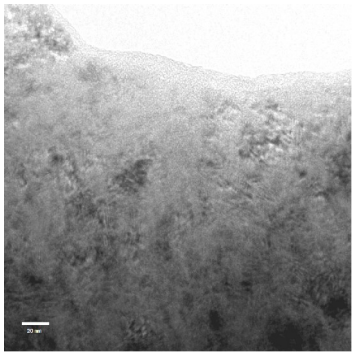


figure 52 : cliché de diffraction de l'échantillon CrSiN contenant 1,8 % de silicium.

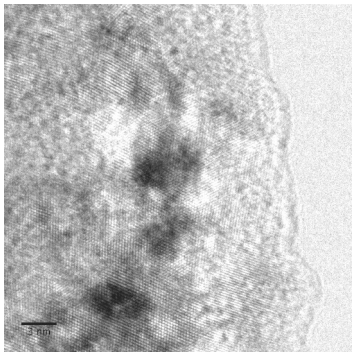
La microscopie électronique en transmission révèle la présence de deux structures différentes.



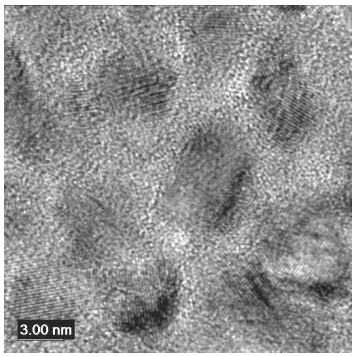
(a) 0,6 % at. Si



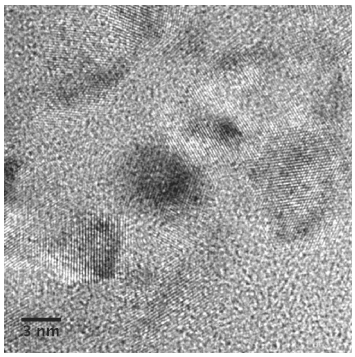
(b) 1,8 % at. Si



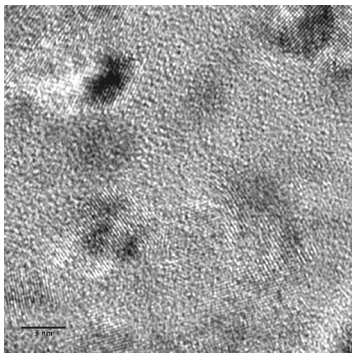
(c) 2,8 % at. Si



(d) 5,0 % at. Si



(e) 7,7 % at. Si



(f) 10,8 % at. Si

figure 53 : métallographies MET en champs clair (a-b) et en haute définition (c-f) des films $CrSi_xN$.

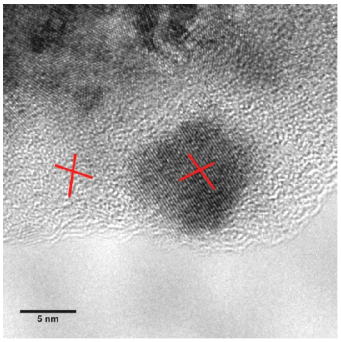
La transition entre la microstructure correspondant à la solution solide Cr(Si)N, et la structure nanocomposite nc-CrSiN, est bien visible entre 1,8 % et 2,8 % de silicium. Entre ces deux domaines, la taille de grains diminue de environ 20 nm pour $CrSi_{0,6}N$ jusqu'à 3 nm pour $CrSi_{10,8}N$. Les différences avec les valeurs calculées par la méthode d'approximation de Rietveld peuvent être justifiées, comme précédemment, par la contribution des réseaux diffractants sur sous estimation de la taille des grains.

D'après les micrographies précédentes, il semble que le volume de phase amorphe augmente en fonction de la concentration en silicium, ce qui est cohérent avec le mécanisme présenté à la fin de la section précédente. En effet, si la saturation est atteinte pour une concentration en silicium supérieure à 2 %, alors, le silicium en sursaturation est ségrégé dans l'espace intergranulaire. Ainsi, plus la concentration en silicium augmente, plus le volume de phase amorphe croît : c'est effectivement le cas, avec la co-existence de deux phases, l'une cristallisée (grains nanométriques) enrobée dans l'autre amorphe (matrice).

La préparation des lames minces jusqu'à la transparence aux électrons, requiert une phase ultime de décapage ionique que l'on sait susceptible de modifier la matière à l'échelle atomique. Afin de s'affranchir de cette étape potentiellement préjudiciable à l'interprétation des images, le revêtement a été également prélevé à sec à l'aide d'une lime en diamant sans aucune préparation complémentaire. Dans ce cas, l'échantillon ne subit notamment pas la phase de bombardement ionique souvent décriée à cause de phénomènes d'amorphisation en périphérie de la zone amincie [75]. La microstructure biphasée de cet échantillon est conforme à celle observée par la préparation conventionnelle (figure 54).

Nous nous sommes intéressés de façon plus précise à la nature de la phase amorphe de la structure nanocomposite. En effet, si celle-ci contient uniquement les nitrures de silicium souvent répertoriés (Si_3N_4 ou SiN_x), alors, la quantité de cette phase ne peut excéder la quantité de silicium introduite dans chaque film. L'analyse d'image du film contenant 5,0 % de silicium permet d'estimer la fraction volumique de chaque phase. Il ressort que, sur la zone considérée, les grains occupent un volume d'environ 60 %, contre 40 % pour la matrice. Quel que soit le nitrure considéré, l'écart entre la fraction volumique de matrice (40 %) et la quantité de silicium introduite (5,0 %), ne peut contenir une chimie basée uniquement sur le silicium et l'azote.

Des analyses chimiques locales ont donc été réalisées par spectroscopie X, sur un gros grain isolé du film $CrSi_{5,0}N$ d'une part, et au cœur de la matrice d'autre part (figure 54). Lors de l'analyse, la taille de la sonde est estimée à environ 3 nm de diamètre.

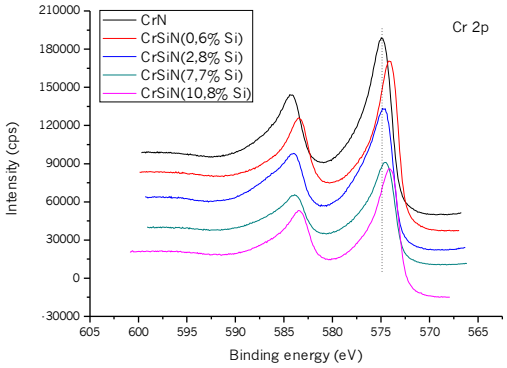


pointé	[Si]	[Cr]
grain	1,8	98,2
matrice	9,1	90,9

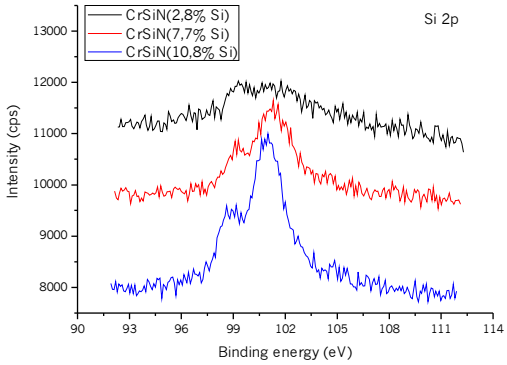
figure 54 : métallographie MET du film $CrSi_{5,0}N$ prélevé à sec avec une lime en diamant et localisation des pointés EDX.

Les résultats des analyses attestent d'une concentration en silicium plus importante dans la zone amorphe que dans les grains. Ainsi, nous pouvons affirmer que la matrice n'est pas composée uniquement d'une phase SiN_x, et que cette dernière intègre également un part non négligeable de chrome. Les valeurs de concentrations mesurées doivent être principalement considérées en terme de comparaison car il devient difficile d'obtenir des dosages purement quantitatifs pour de tels grandissements.

Afin de connaître la nature chimique fine des films, des analyses complémentaires par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) ont été réalisées. La figure 55 représente les spectres XPS relatifs aux énergies de liaison des électrons 2p du chrome et 2s du silicium.



(a)



(b)

figure 55 : (a) spectres XPS des énergies de liaison des électrons 2p du chrome, pour les revêtements CrN et $CrSi_xN$ (x = 0,6 ; 2,8 ; 7,7 ; 10,8 %), et (b) 2s du silicium, pour les revêtements $CrSi_xN$ (x= 2,8 ; 7,7 ; 10,8 %).

Les spectres XPS du chrome (figure 55-a) révèlent un pic à 575,8 eV correspondant au CrN stœchiométrique [171], confirmé par ailleurs par la diffraction X. Le pic est bien défini et son intensité reste constante quelle que soit la concentration en silicium. Le décalage des pics vers les basses énergies, observé lorsque la concentration en silicium augmente, laisse présager d'un nombre croissant de liaisons métalliques, qui peut être attribué aux liaisons Cr-Si dans la maille CrN, ou dans les droplets Cr_3Si. En ce qui concerne le silicium (figure 55-b), aucun signal significatif n'a pu être obtenu à partir des films peu chargés. Par contre, pour les concentrations supérieures, dès 2,8 % de silicium, les spectres XPS montrent deux pics bien définis. Le premier, correspondant à une énergie de liaison de 99,3 eV, voit son intensité légèrement augmenter en fonction de la concentration en silicium. Le second est détecté pour une énergie de 101,2 eV et son intensité augmente de façon importante avec la teneur en silicium. Ces deux pics sont respectivement attribués aux liaisons Si-Cr (99,5 eV) et Si-N (101,6 eV) ([164], [172]). Il semble que l'augmentation du nombre de liaisons Si-N et Si-Cr, coïncide avec l'augmentation de la quantité de phase amorphe. Le fait que les unes augmentent plus que les autres peut s'expliquer par l'introduction d'une plus grande quantité de silicium dans la matrice amorphe, ce qui est cohérent avec les résultats des dosages chimiques.

Finalement, la structure nanocomposite nc-CrSiN est obtenue à partir d'une concentration minimale en silicium d'environ 2 %. Elle est composée d'une phase cristallisée CrSiN et d'une phase amorphe CrSiN plus riche en silicium.

4.1.5. Propriétés mécaniques

La dureté et le module d'élasticité des films sont mesurés par nanoindentation. Les essais sont effectués en utilisant un indenteur en diamant de type Berkovitch pour une charge normale maximale de 450 mN. Le niveau des contraintes internes est quant à lui obtenu par la méthode de Stoney qui prend en compte la mesure la déflexion d'une barrette de contrainte après dépôt.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : propriétés mécaniques des films $CrSi_xN$.

	solution solide			nanocomposite			
$CrSi_xN$ (x = % Si)	**0**	**0,64**	**1,8**	**2,8**	**5,0**	**7,7**	**10,8**
taille de grain (nm)	35	20	17	5	4	3	3
dureté *H* (GPa)	21	24	23	23	24	22	24
module d'Young *E (GPa)**	342	337	347	338	346	356	380
H/E*	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
contrainte interne (GPa)	-1	-0,7	-0,7	-0,9	-0,9	-0,9	-1,1

Contrairement à la plupart des études sur le sujet, les différents ajouts de silicium ne modifient globalement pas les propriétés mécaniques des films CrSiN. Malgré la forte diminution de la taille des grains au niveau de la transition structurale *solution solide - structure nanocompostite*, aucun effet Hall-Petch qui se traduirait par l'augmentation de la dureté n'est observé. Parallèlement, aucun effet Hall-Petch inverse qui favoriserait une chute des propriétés par cisaillement des joints de grains n'est remarqué.
Les valeurs de dureté restent élevées et sont cohérentes avec les données de la littérature.

4.2. Durabilité des revêtements CrSiN

Comme pour la caractérisation du revêtement CrAlN, nous nous intéressons aux mécanismes de dégradation majeurs des films, en considérant l'impact du milieu d'une part (oxydation haute température), et des conditions d'usages d'autre part (usure). En plus des caractérisations précédentes, nous abordons une approche originale de micro-mécanique par la mise en œuvre d'essais *in situ* de micro-traction.

4.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation

4.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques

La résistance à l'oxydation des revêtements CrN et CrAlN est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) en mode isotherme (de 750°C à 850°C), et en mode dynamique (jusqu'à 1100°C). Rappelons que le mode isotherme permet d'accéder aux constantes cinétiques

des réactions ainsi qu'à l'énergie d'activation des phénomènes, tandis que le mode dynamique est utilisé pour déterminer la température critique atteinte par la pièce avant son oxydation.
La figure 56 représente l'évolution de la prise de masse à 850°C de l'acier M2 revêtu en fonction du temps. L'allure générale des différentes courbes suit une loi parabolique, ce qui signifie que le phénomène limitant est la diffusion des espèces jusqu'au front d'oxydation.

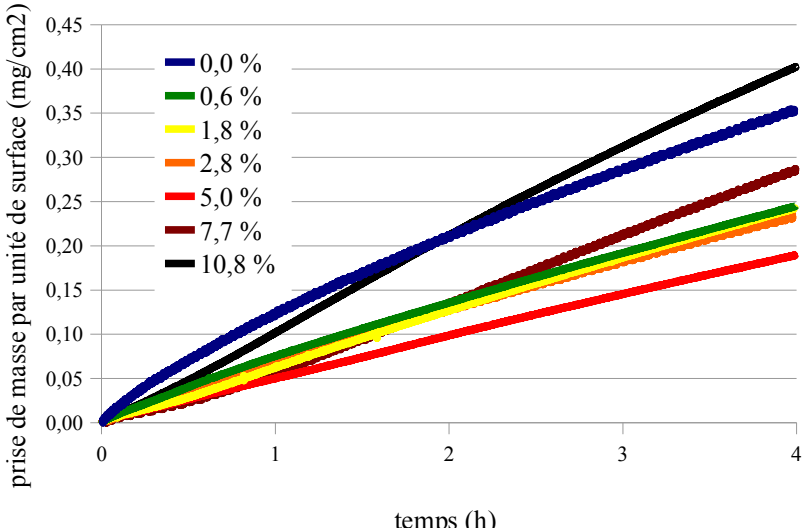


figure 56 : évolution de la prise de masse surfacique des revêtements $CrSi_xN$ en fonction du temps en isotherme à 850°C.

La figure précédente révèle l'effet bénéfique du silicium sur la résistance à l'oxydation des films à 850°C. Par exemple, un ajout de 5,0 % permet une diminution de moitié de la prise de masse finale en comparaison à CrN. D'après le profil des courbes et les valeurs de prise de masse finale, il est possible de classer les revêtements en deux catégories à cette température. En effet, le silicium a un effet bénéfique jusqu'à une concentration de 5,0 %, qui se traduit par une diminution de la prise de masse finale. Au-delà, les films contenant 7,7 % et 10,8 % de silicium montrent une augmentation de la prise de masse finale, jusqu'à dépasser celle de CrN pour le plus chargé. De plus, les allures des courbes pour ces deux derniers dépôts présentent une inflexion du profil parabolique. L'augmentation de la vitesse de prise de masse peut être attribuée à des phénomènes de micro-fissuration de la couche d'oxyde en croissance, laissant ainsi une surface neuve pour l'oxydation. Cette dégradation prématurée de la surface du film engendre des prises de masse finales plus élevées.

A partir des courbes de profil parabolique présentées précédemment, il est possible de calculer la valeur de la constante cinétique k_p pour chaque température (figure 57). La tendance observée pour les valeurs des constantes cinétiques en fonction de la température suit le modèle attendu : l'augmentation de la température accroit la vitesse d'oxydation des matériaux.

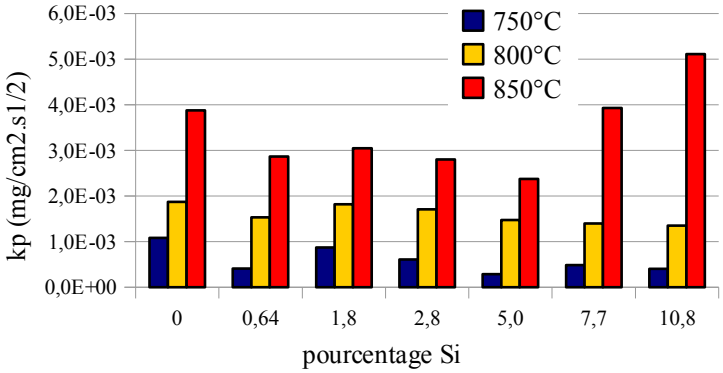
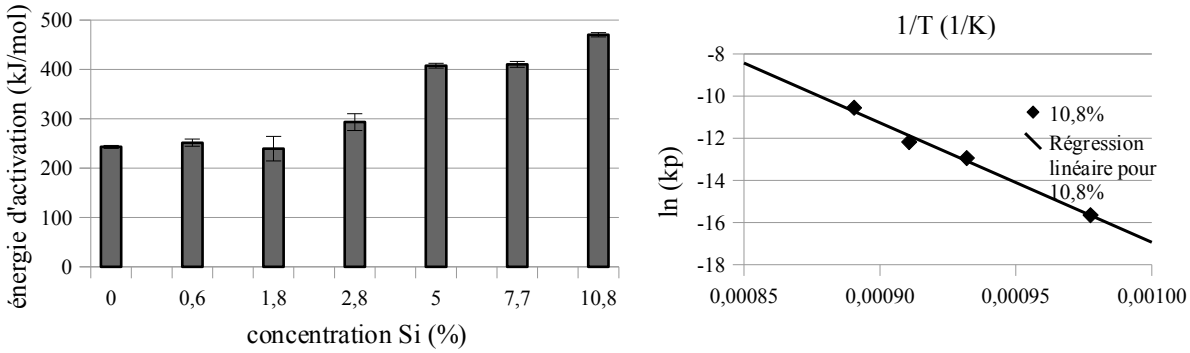


figure 57 : variation de la constante cinétique k_p entre 750°C et 850°C pour les différents revêtements $CrSi_xN$.

L'effet du silicium est bénéfique jusqu'à 800°C, et se traduit par une diminution des cinétiques. Une modification du comportement vis-à-vis de l'oxydation intervient en revanche : au-delà de 800°C, les constantes cinétiques continuent à diminuer jusqu'à une concentration de 5,0 % de silicium, mais augmentent significativement pour les concentrations supérieures. Une observation au microscope optique a révélé la présence d'éclats à la surface des films contenant 7,7 % et 10,8 % de silicium, ce qui confirme l'hypothèse précédente d'une rupture de la couche d'oxyde en croissance. Cette rupture entraine la formation d'une surface neuve qui peut être à son tour oxydée et explique donc l'augmentation de la valeur de la constante cinétique à haute température.

L'évolution des constantes cinétiques permet d'accéder aux valeurs de l'énergie d'activation E_a (figure 58-a). Ce paramètre thermodynamique rend compte de la propension du film à s'oxyder : plus l'énergie d'activation E_a est élevée, et plus le matériau est résistant à l'oxydation.



(a) **(b)**

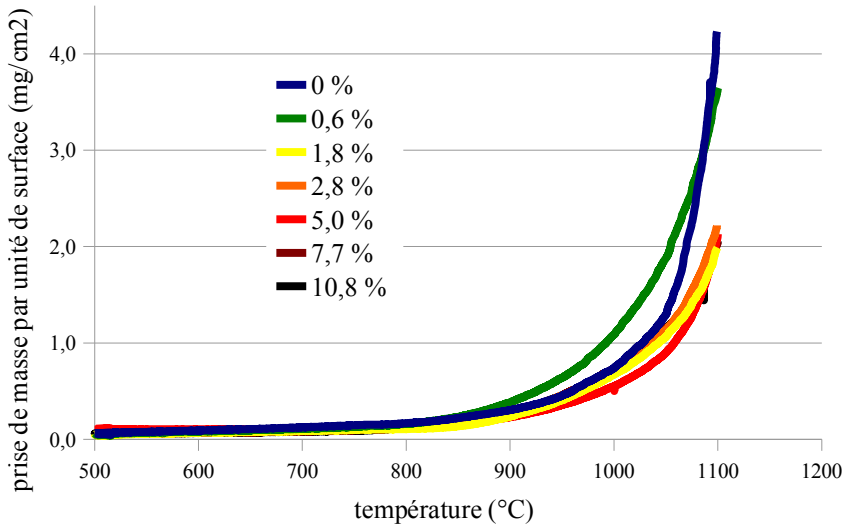
figure 58 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en silicium et (b) tracé du logarithme de la constante cinétique de CrSiN ([Si] = 10,8 %) en fonction de l'inverse de la température absolue entre 750°C et 850°C.

Cette vue « globale » de la résistance à l'oxydation des revêtements $CrSi_xN$ montre que le silicium a un effet bénéfique réellement remarquable à partir d'une certaine concentration. Deux zones peuvent être distinguées, la première correspond aux *films bas silicium* (< 2 % Si) qui ne montrent pas de réelle amélioration de la résistance à l'oxydation. La seconde zone, relative aux *films haut silicium* (> 2 % Si), est caractérisée par une augmentation importante de l'énergie d'activation E_a. Cette répartition des films en fonction de la concentration en silicium est corrélée à la formation de la structure nanocomposite observée précédemment au-delà de 2 % de Si.

Afin de s'affranchir du phénomène de fissuration de la couche d'oxyde en croissance des revêtements les plus chargés en silicium à 850°C, nous avons comparé la valeur de l'énergie d'activation calculée avec et sans cette température. L'évolution du logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température absolue du revêtement de $CrSi_{10,8}N$ est représenté sur la figure 58-b. La tendance étant linéaire, la suppression d'un point modifie peu la valeur de l'énergie d'activation qui est proportionnelle à la pente de cette droite. La même observation a été effectuée pour le film contenant 7,7 % de silicium. Les valeurs d'énergie d'activation calculées précédemment sont donc exploitables.

Le comportement des couches en mode dynamique est représenté sur la figure 59. La détermination de la température critique d'oxydation est réalisée en utilisant une méthode mathématique itérative basée sur les moindres carrés non linéaires [16]. Physiquement, cette

valeur correspond à la température à partir de laquelle la prise de masse n'est plus considérée comme négligeable. Les valeurs calculées s'étalent sur une cinquantaine de degrés entre 700°C et 750°C, et ne montrent pas d'effet marqué du silicium sur la température de début d'oxydation. Une interprétation complémentaire de ces courbes consiste à déterminer, après cette lente montée en température et jusqu'à une valeur élevée (1100°C), la valeur finale de la prise de masse enregistrée. A ce niveau, un effet significatif du silicium apparaît. A nouveau, les deux groupes *bas et haut silicium* peuvent être discriminés. Les prises de masses en fin d'essai des revêtements *haut silicium* sont moitié moins importantes que celles des films *bas silicium*.



[Si] (%)	T_c (°C)
0	698
0,6	699
1,8	745
2,8	724
5,0	748
7,7	728
10,8	733

figure 59 : thermogrammes des revêtements $CrSi_xN$ obtenus en mode dynamique de 500°C à 1100°C pour une vitesse de chauffage de 1°C/min et valeurs des températures critiques d'oxydation associées.

La formation de la structure nanocomposite permet ainsi, non pas de retarder en température l'initiation de l'oxydation, mais de réellement ralentir la cinétique du phénomène.

4.2.1.2. Structure post mortem

Afin de mieux appréhender l'effet de l'oxydation sur le devenir de la structure nanocomposite, un dépôt appartenant à chaque type de microstructure (0 % : référence, 0,6 % : solution solide et 7,7 % Si : nanocomposite) a été analysé par diffraction des rayons X (figure 60) après une phase d'oxydation de 4 heures à 800°C.

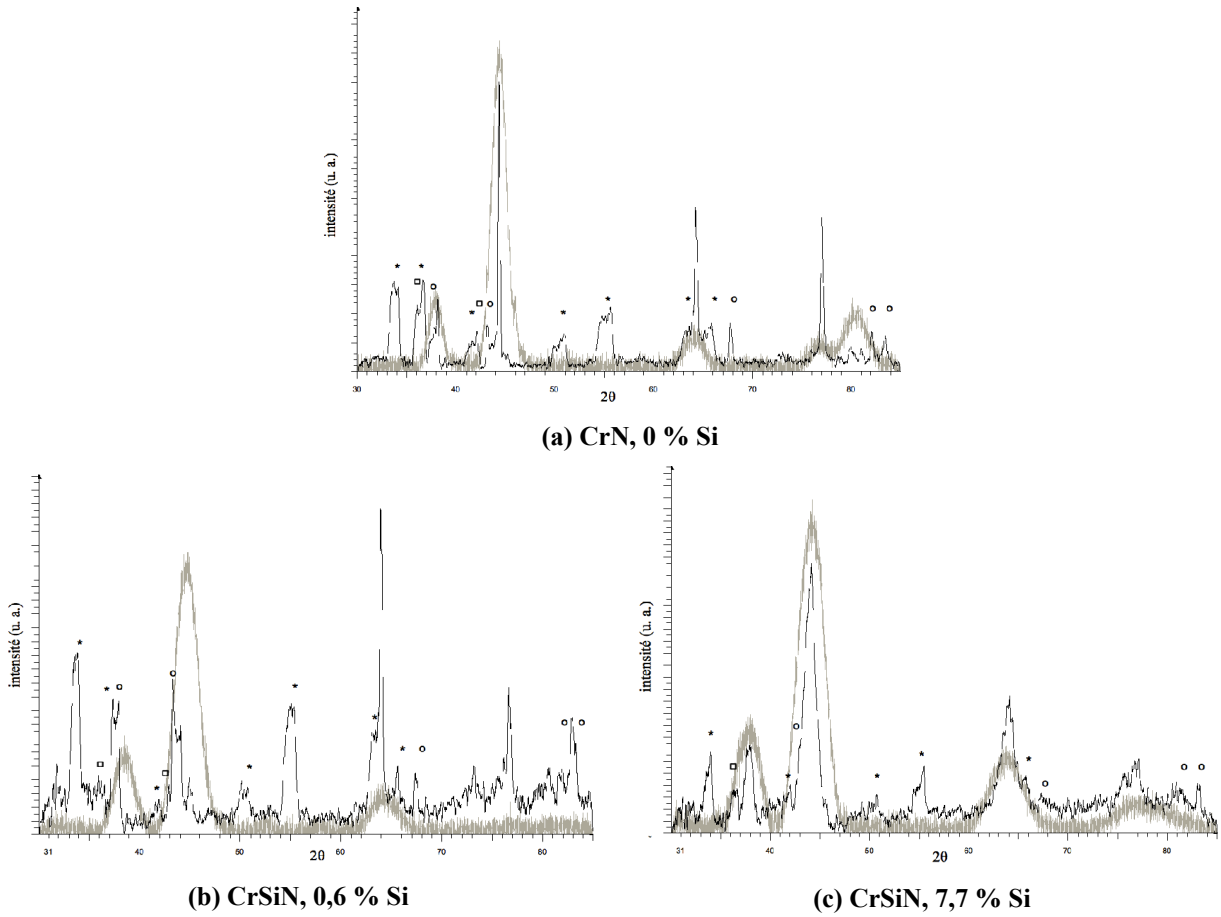


figure 60 : diffractogrammes des revêtements CrN (a), $CrSi_{0,6}N$ (b) et $CrSi_{7,7}N$ (c) avant (gris) et après oxydation (noir) pendant 4 heures à 800°C. Différentes phases sont repérées : Cr_2N (cercles), Cr_2O_3 (astérisques) et Fe_xO_y (carrés).

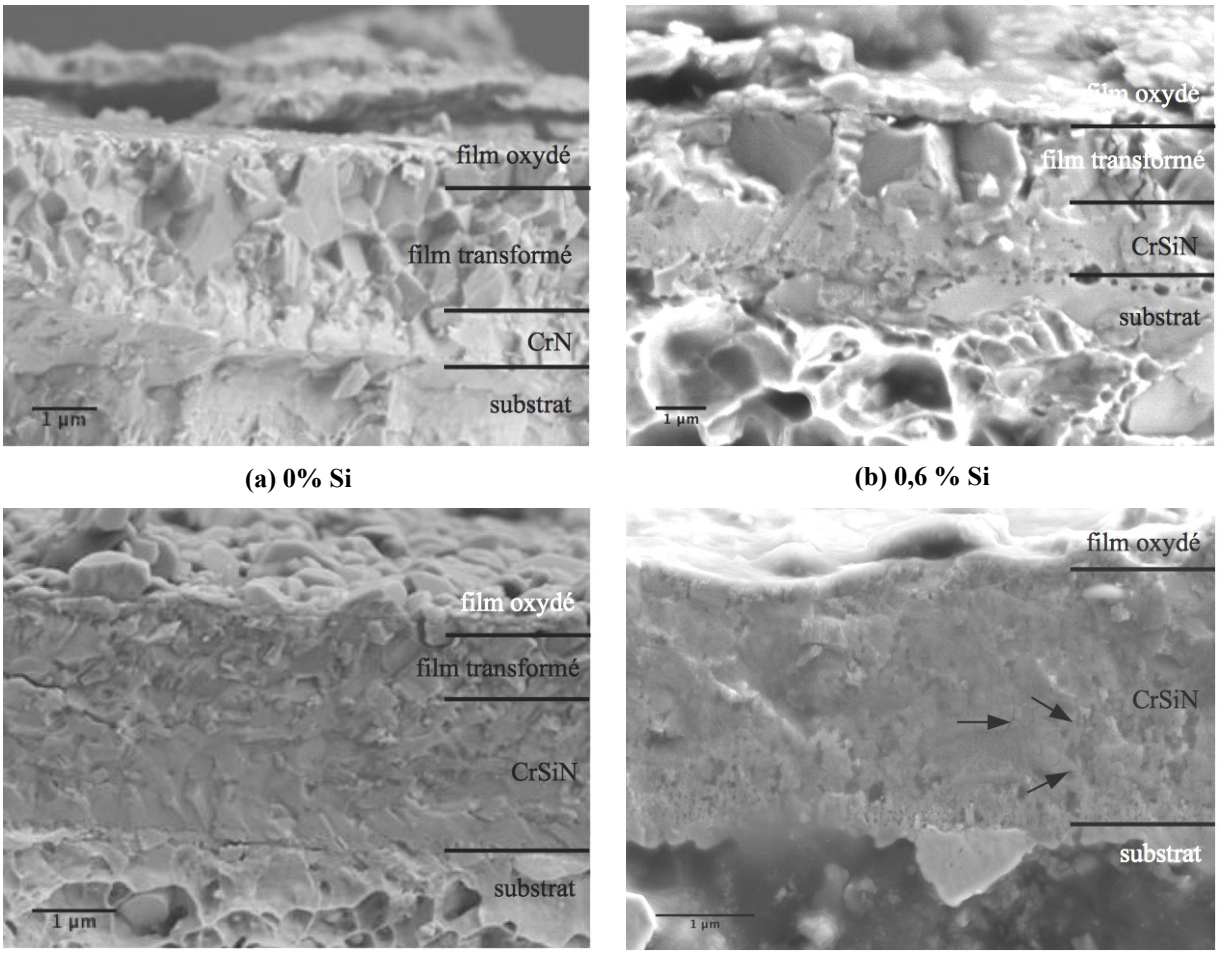
A l'instar du film CrN, les revêtements alliés au silicium présentent une structure modifiée. Les pics initiaux de CrN ont légèrement disparu au profit d'une fraction volumique de Cr_2N et d'une part importante d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et d'oxydes de fer type hématite et wüestite. Le fer semble de nouveau diffuser sur toute l'épaisseur des revêtements. Néanmoins, la comparaison des films *haut et bas silicium* indique que le revêtement le plus chargé en silicium résiste le mieux à l'oxydation. En effet, pour ce film, les pics du diffractogramme avant oxydation sont encore bien visibles et intenses. De plus, ce dépôt contient une part d'oxyde cristallin Cr_2O_3 moins importante que pour les autres revêtements. Le calcul de la taille des cristallites avant et après oxydation a été réalisé avec la formule de Debye-Scherrer sur les familles de plans (111), (200) et (220). La comparaison entre les valeurs montre que les cristallites du film $CrSi_{0,6}N$ sont

quatre fois plus grosses (22 nm contre 6 nm avant oxydation), alors qu'elles ont seulement doublé de dimension pour le film $CrSi_{7,7}N$ pour atteindre une dizaine de nanomètres. Rappelons que dans le cas du film de référence CrN, l'échauffement conduit à des dimensions de cristallites six fois plus importantes qu'après dépôt.

Le maintien de la structure initiale illustre la plus grande stabilité de la structure nanocomposite.

4.2.1.3. Morphologie post mortem

La figure 61 représente les coupes fractographiques des revêtements CrN, $CrSi_{0,6}N$, $CrSi_{2,8}N$ et $CrSi_{10,8}N$ après un essai d'oxydation à 850°C pendant 4 heures. Ces observations permettent d'illustrer l'effet bénéfique du silicium. Malgré le traitement thermique à haute température, les films résistent bien à l'oxydation. Comme détectée précédemment par diffraction des rayons X sur les échantillons CrN et $CrSi_{0,6}N$ oxydés à 800°C, une zone de revêtement encore intact est présente pour toutes les compositions.



(a) 0% Si **(b) 0,6 % Si**

(c) 2,8 % Si **(d) 10,8 % Si**

figure 61 : clichés MEB des coupes fractographiques des échantillons CrN (a) et $CrSi_xN$ ([Si] = 0,6 (b), 2,8 (c) et 10,8 % (d)), oxydés pendant 4 heures à 850°C. Pour le cliché (d), les flèches marquent l'emplacement de micro-fissures.

Rappelons que le revêtement CrN (figure 61-a) présente une couche d'oxyde superficielle d'environ 400 nm, suivie d'une zone de forte coalescence des grains sur une épaisseur de 1,8 µm. Pour ce revêtement, la zone intacte mesure environ 800 nm. Un ajout de seulement 0,6 % de silicium (figure 61-b) permet de diminuer l'épaisseur d'oxyde jusqu'à environ 250 nm. La zone de coalescence est également réduite jusqu'à 1,6 µm et l'épaisseur intacte se trouve ainsi augmentée jusqu'à environ 1,3 µm. Comme nous l'avons précisé précédemment, le passage à la structure nanocomposite s'accompagne d'un gain important sur la résistance à l'oxydation. Cette amélioration est particulièrement visible pour le dépôt contenant 2,8 % de silicium (figure 61-c). En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde chute jusqu'à 170 nm, pour une zone transformée de

seulement 620 nm. L'épaisseur de revêtement intact est encore de 1,8 µm. Le film le plus chargé en silicium (figure 61-d) montre un comportement encore meilleur puisque aucune zone de coalescence des grains n'est visible sur le cliché MEB. La zone vierge, particulièrement épaisse (environ 2,5 µm), représente plus de 90 % de l'épaisseur totale du dépôt. Néanmoins, l'épaisseur de la couche de surface oxydée est légèrement supérieure à son homologue contenant 2,8 % de silicium et vaut environ 220 nm. De plus, ce revêtement montre un réseau de micro-fissures localisé par des flèches sur la figure 61-d. Ce phénomène de fissuration peut être dû à la méthode de fractographie employée pour réaliser les coupes, mais il peut également avoir été généré lors des essais d'oxydation. Cette dernière origine expliquerait alors la prise de masse finale importante de ce revêtement pour l'essai d'oxydation isotherme à 850°C, ainsi que la valeur élevée de la cinétique pour cette température. La formation de fissures pourrait favoriser l'oxydation du fer par diffusion interne de l'oxygène.

4.2.1.4. Analyse chimique de la surface après oxydation

Afin de comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de l'oxydation, des échantillons *haut et bas silicium* (0 %, 0,6 %, 2,8% et 10,8 %) ont été oxydés pendant 1 heure à 850°C puis analysés par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS). La figure 62 représente les signaux du fer et de l'oxygène pendant les 300 premières secondes de l'analyse, qui correspondent à une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

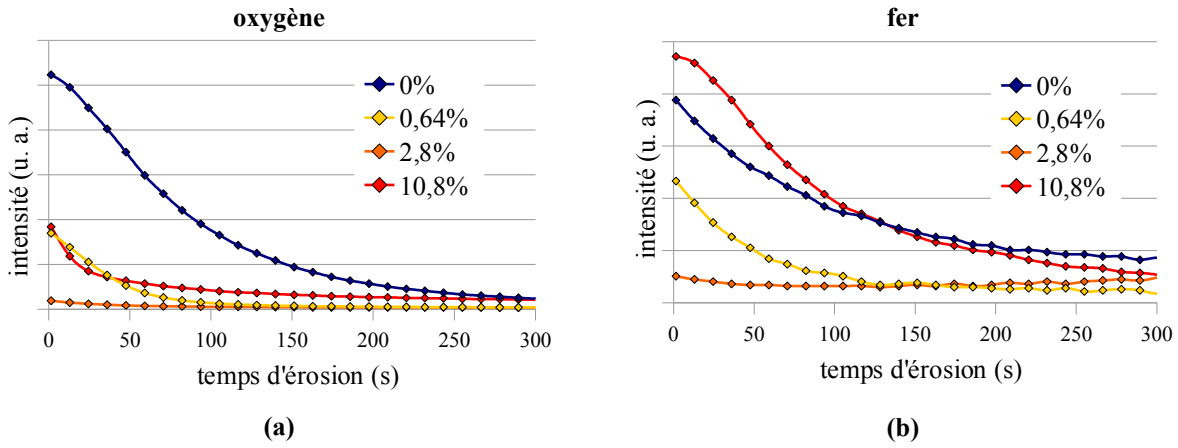


figure 62 : profils SIMS de la concentration en oxygène (a) et en fer (b) en fonction du temps d'érosion des échantillons CrSiN oxydés pendant 1h à 850°C.

Les profils de concentration renseignent sur les mécanismes diffusionnels ayant lieu lors des essais. En effet, la concentration en oxygène décroit en fonction de l'épaisseur ce qui indique une incorporation de l'oxygène par diffusion interne. Parallèlement, le signal relatif au fer est détecté proche de la surface et diminue en fonction de l'épaisseur. Le fer subit ainsi une diffusion externe du substrat jusqu'à la surface du revêtement. Ces mécanismes ont déjà été observés par Lee et al. [70] sur des films CrN.

Les tendances observées précédemment sont les mêmes pour tous les films, cependant des différences quantitatives sont à noter. En effet, la quantité d'oxygène incorporée diminue jusqu'au revêtement contenant 2,8 % de silicium. Pour le film contenant 10,8 % de silicium, la quantité d'oxygène augmente malgré une meilleure résistance à l'oxydation. Le même comportement est observé sur le profil de concentration du fer : de moins en moins de fer diffuse vers la surface jusqu'à 2,8 % de silicium, puis la quantité de fer augmente pour le film contenant 10,8 % de Si. Ces informations sont à coupler avec les observations microscopiques précédentes. En effet, nous avons suggéré que le revêtement contenant le plus de silicium pouvait former des fissures durant l'essai d'oxydation à 850°C. Le fait qu'une quantité plus importante de fer soit détectée à la surface de cet échantillon valide cette hypothèse. Le fer migrerait en surface en empruntant ces nouveaux chemins de diffusion. Ce phénomène pourrait expliquer l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface de ce revêtement pourtant très réfractaire. Enfin, la quantité élevée d'oxygène, en surface du revêtement contenant 10,8 % de silicium, serait plutôt issue d'un oxyde de fer.

Il semble que les ajouts de silicium soit bénéfiques pour la résistance à l'oxydation à 850°C jusqu'à environ 5,0 % Si. Au-delà, les revêtements demeurent intrinsèquement protecteurs, mais semblent plus fragiles, favorisant ainsi la formation de fissures.

4.2.1.5. Suivi de l'oxydation in situ

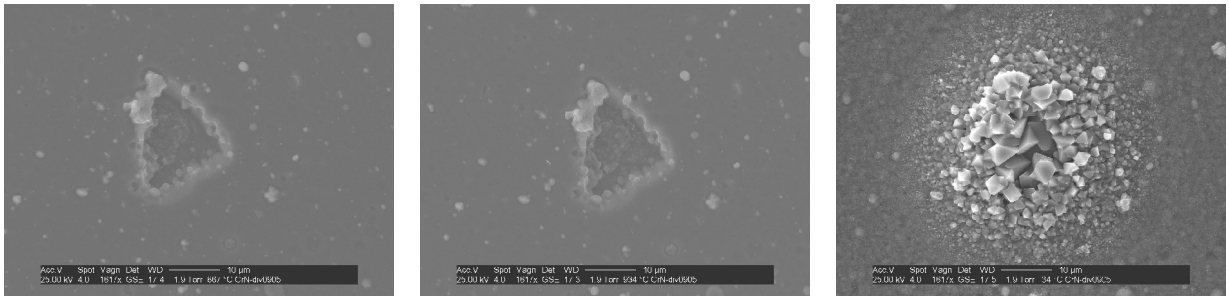
Nous avons montré précédemment que la cinétique d'oxydation est modifiée en cours d'essai par des phénomènes de fissuration. L'utilisation du Microscope Electronique à Balayage en mode Environnemental (ESEM) permet de réaliser un suivi *in situ* de l'oxydation, et ainsi de détecter en temps réel les éventuels défauts qui altéreraient les cinétiques réactionnelles. Lors d'une étude précédente sur des films TiSiN, Mège et al. [117] ont prouvé l'efficacité de la technique en montrant que le déchaussement des droplets, dû à la dilatation du substrat pendant un traitement thermique, représentait un site privilégié pour l'oxydation.

Les essais d'oxydation *in situ* dans la chambre du MEB ont été conduits en mode environnemental sous une pression de vapeur d'eau de 1,9 Torr, depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les échantillons se présentent sous la forme de rondelles de 3 mm de diamètre revêtues de CrN, $CrSi_{5,0}N$ et $CrSi_{7,7}N$.

Pour ces trois échantillons, le même type de séquence d'oxydation est relevé. La meilleure résistance à l'oxydation de $CrSi_{5,0}N$ et $CrSi_{7,7}N$ n'est pas détectable par cette technique.

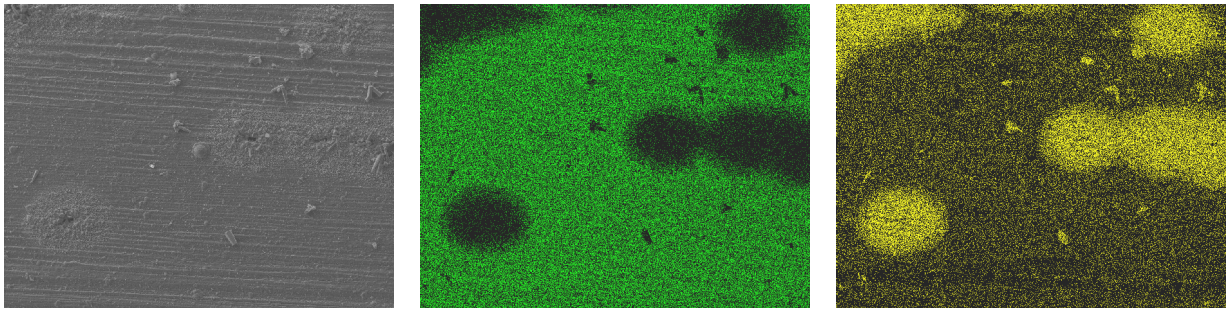
Les revêtements ne montrent aucune modification de leur surface avant 800°C, ce qui est une température supérieure à la température critique d'oxydation calculée entre 700°C et 750°C. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que les essais d'oxydation en ATG sont conduits dans un environnement d'air sec (N_2/O_2), alors qu'ils sont réalisés sous vapeur d'eau et à plus basse pression en ESEM. Pour les températures supérieures, jusqu'à 1000°C, la surface des dépôts dans les zones homogènes est peu affectée. Une attention particulière a été portée aux deux structures révélées comme fragiles par Mège et al., à savoir les pores ouverts d'une part, et les droplets d'autre part.

La figure 63 montre une zone centrée sur un pore. Comme attendu et à l'instar des revêtements base TiN, une forte réactivité conduisant à une oxydation préférentielle de l'acier émergeant au contact de l'atmosphère réactive est observée. Le phénomène se propage pour finalement parsemer la surface de monticules circulaires d'oxyde de fer, mis en évidence par l'image X (figure 64). Le fer être semble pompé depuis le substrat et se déverse en surface, expliquant le fer détecté par SIMS.



(a) 867°C **(b) 934°C** **(c) après 2 h à 1000°C**

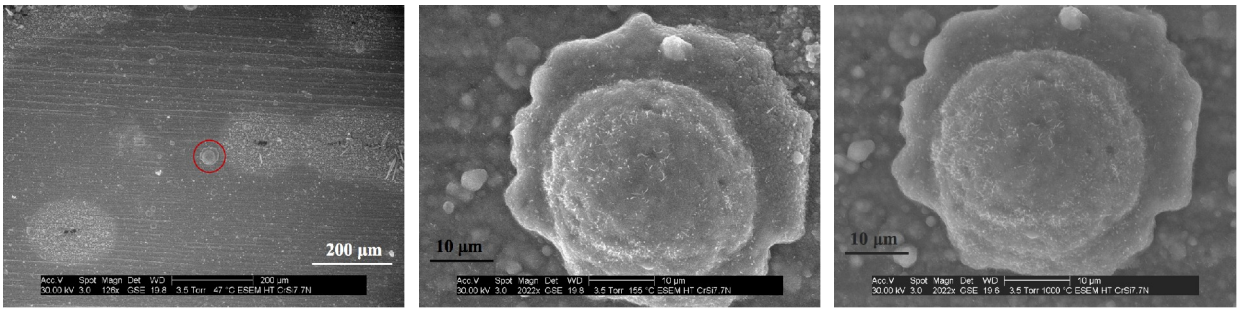
figure 63 : clichés MEB d'une séquence d'oxydation *in situ* du revêtement CrN pour différentes températures : (a) 867°C, (b) 934°C et (c) après 2 heures à 1000°C.



(a) image électronique **(b) Cr** **(c) Fe**

figure 64 : clichés MEB d'une zone du revêtement $CrSi_{7,7}N$, oxydé *in situ* sous vapeur d'eau (1,9 Torr) pendant 2 heures à 1000°C : (a) image électronique (électrons secondaires), (b) cartographie X du chrome, (c) cartographie X du fer.

La réactivité des droplets a également été étudiée. La figure 65 présente une droplet tout au long du cycle de chauffage. A l'inverse d'une transformation avérée pour TiN, aucune modification n'est enregistrée pour les gouttelettes issues du dépôt de films base CrN. Ceci est à mettre au crédit d'une réactivité intrinsèquement plus grande de TiN par rapport à CrN, ou du titane face au chrome si les droplets sont majoritairement métalliques.



(a) température ambiante **(b) 155°C** **(c) 1000°C**

figure 65 : clichés MEB d'une séquence d'oxydation *in situ* du revêtement $CrSi_{7,7}N$: (a) surface initiale, (b) détail d'une droplet à 155°C et (c) détail de la même droplet à 1000°C.

Le suivi *in situ* de l'oxydation nous a permis d'identifier les zones plus fragiles vis-à-vis de l'oxydation que sont les pores. Contrairement à l'étude de Mège et al., les droplets ne représentent pas une zone préférentielle pour l'oxydation. Cette technique permet également de rendre compte de l'effet protecteur des revêtements dans les zones homogènes et continues. En effet, le pourtour des rondelles utilisées n'est pas ou mal revêtu, et il est le siège d'une croissance d'oxyde de fer sous forme d'aiguilles (figure 66). Cette transformation de la surface disparait complètement dès que le revêtement est présent.

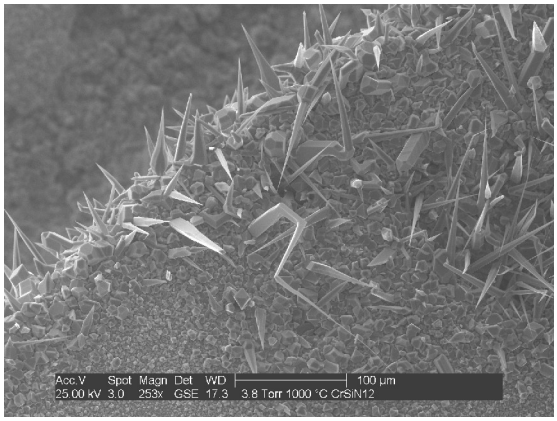


figure 66 : cliché MEB de la périphérie d'un l'échantillon soumis à une oxydation *in situ* à 1000°C. Les aiguilles sont constituées d'oxyde de fer.

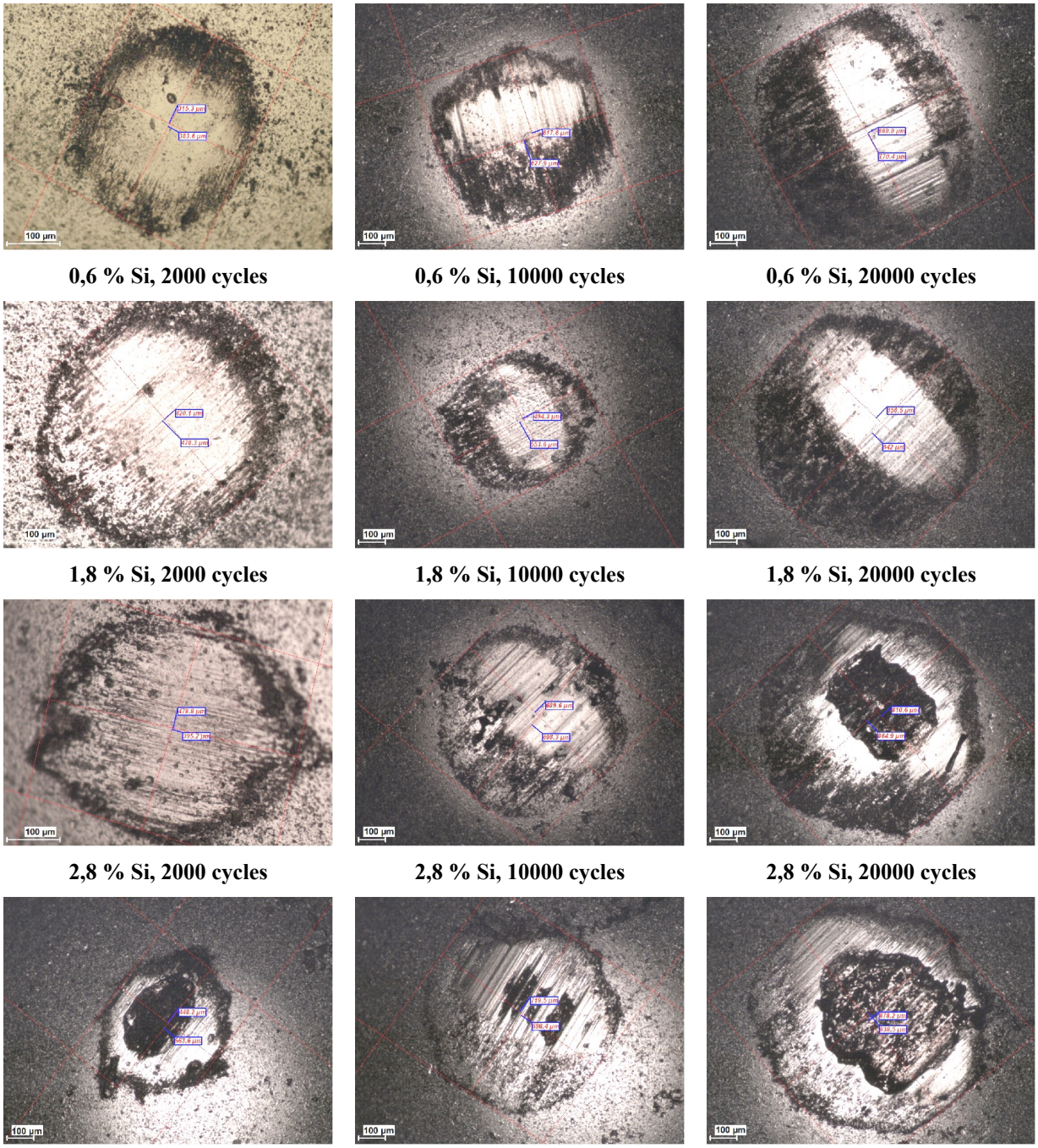
4.2.2. Comportement tribologique

Le comportement tribologique des films $CrSi_xN$ a été étudié sur un tribomètre linéaire alternatif avec une configuration bille revêtue - plan nu. Les essais sont réalisés sur une plage de 200 à 20000 cycles, correspondant à une distance comprise entre 4 et 400 mètres. Seuls les échantillons contenant entre 0,6 % et 5,0 % de silicium ont été étudiés, les deux autres dépôts présentant une très mauvaise adhérence sur les billes.

4.2.2.1. Morphologie des traces d'usure

La figure 67 compile le faciès d'usure des billes revêtues des différents films $CrSi_xN$ après 2000, 10000 et 20000 cycles. L'observation des traces d'usure pour un nombre croissant de cycles informe sur la valeur critique de cycles que peut endurer le revêtement avant d'atteindre le substrat.

Les traces d'usure du revêtement CrN sont présentées à la section 3.2.2.1. Rappelons néanmoins que ce film, faisant office de référence, ne montre aucune défaillance jusqu'à 20000 cycles. Les revêtements qui contiennent 0,6 % et 1,8 % de silicium montrent un comportement analogue sans phénomène de transfert. La même couronne de débris détectée précédemment sur CrN et CrAlN est visible autour de la trace. L'usure globale de ces deux échantillons est douce et uniforme. Le film $CrSi_{2,8}N$ présente le même type d'usure que ses homologues contenant moins de silicium jusqu'à 15000 cycles. Au-delà, entre 15000 et 20000 cycles, la couche cède laissant apparaître l'acier de la bille. Une observation attentive au microscope optique permet d'affirmer que la rupture de la couche a conduit à la formation d'une cavité du coté de la bille. L'acier de la bille mise à nue durant l'essai, entre au contact de l'acier du plan. Des jonctions adhésives acier – acier se forment, créant ainsi des arrachements de matière dans la bille lors de leurs ruptures. Enfin, d'une manière très surprenante, le dépôt qui contient 5 % de silicium présente le nombre critique de cycles le plus faible. En effet, après seulement 2000 cycles, le revêtement est percé. Cette constatation se vérifie pour tous les nombres de cycles supérieurs. Comme dans le cas précédent, une cavité est formée du côté de la bille.



0,6 % Si, 2000 cycles **0,6 % Si, 10000 cycles** **0,6 % Si, 20000 cycles**

1,8 % Si, 2000 cycles **1,8 % Si, 10000 cycles** **1,8 % Si, 20000 cycles**

2,8 % Si, 2000 cycles **2,8 % Si, 10000 cycles** **2,8 % Si, 20000 cycles**

5,0 % Si, 2000 cycles **5,0 % Si, 10000 cycles** **5,0 % Si, 20000 cycles**

figure 67 : métallographies optiques des faciès d'usure des billes revêtues de $CrSi_xN$ après 2000, 10000 et 20000 cycles sous une charge normale de 5 N.

4.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement

L'évolution du coefficient de frottement μ a été suivie durant les essais. Pour tous les revêtements, une zone de rodage similaire à celle observée pour CrN apparaît et s'estompe après quelques centaines de cycles.

La figure 68 représente l'allure du coefficient de frottement sur 20000 cycles pour les différentes concentrations en silicium.

Contrairement aux résultats reportés lors de précédents travaux ([76], [82]) pour lesquels le silicium améliore le frottement par formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde de silicium, dans notre étude les ajouts n'améliorent pas le frottement. En effet, quelle que soit la concentration en silicium, μ reste élevé, autour d'une valeur de 0,6.

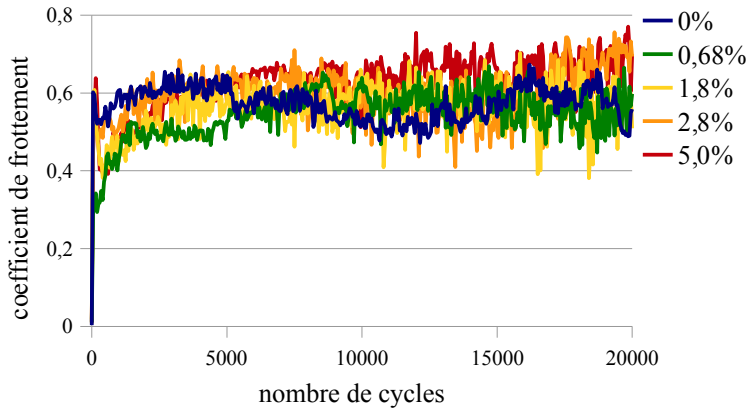


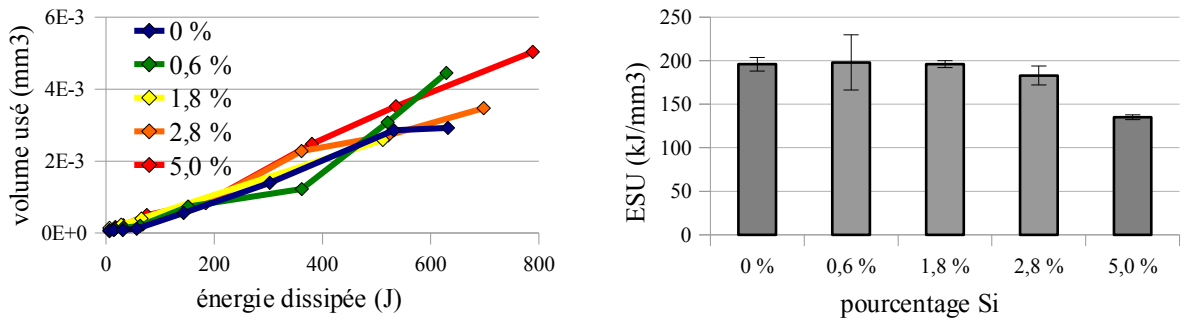
figure 68 : évolution du coefficient de frottement des revêtement $CrSi_xN$ sur 20000 cycles.

Il est également important de noter que le coefficient de frottement de toutes les couches est globalement constant sur tout l'essai, et ce, malgré la rupture de certains revêtements. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'après le perçage du film, la charge normale est répartie sur un disque autour de la trace, ce qui prolonge la protection du substrat. Cette « reprise » de charge sur le pourtour du trou traduit une adhérence élevée des films sur le substrat.

4.2.2.3. Evolution de l'usure

D'un point de vue quantitatif, l'usure des revêtements est évaluée par le calcul de l'Energie Spécifique d'Usure. L'ESU représente la quantité d'énergie nécessaire pour user un volume de matière. En d'autres termes, plus la valeur de l'ESU est élevée, plus le matériau est résistant.

La figure 69-a représente l'évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact pour les différents films. Le régime d'usure n'est pas modifié par l'augmentation du nombre de cycles. En effet, la valeur du volume usé suit une tendance linéaire et aucun « saut » n'est observé, même après le perçage d'un revêtement. Cette dernière remarque prouve l'efficacité de ces films minces vis-à-vis de la résistance à l'usure qui, même après leur endommagement garantissent toujours une bonne protection.



(a) **(b)**

figure 69 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) valeurs d'ESU associées en fonction de la concentration en silicium.

Les valeurs de l'énergie spécifique d'usure sont obtenues graphiquement par l'inverse de la pente de la droite du volume usé en fonction de l'énergie dissipée. Les points qui correspondent aux essais où le revêtement est percé ne sont pas pris en compte dans le calcul. Malgré un régime d'usure comparable entre les couches, les valeurs de l'ESU témoignent de différences significatives. En effet, la valeur de l'énergie spécifique d'usure est constante et égale à environ 200 kJ/mm^3 jusqu'à 1,8 % de silicium. Au-delà, elle diminue jusqu'à 183 kJ/mm^3 pour une concentration de 2,8 % de silicium, puis jusqu'à 135 kJ/mm^3 pour un ajout de 5,0 %. Les couches qui contiennent les plus hautes teneurs en silicium sont ainsi moins résistantes à l'usure, ce que nous allons tenter d'expliquer par la suite.

4.3. Mécanismes mis en jeu

Les résultats précédents montrent que des ajouts de silicium permettent la formation d'une structure nanocomposite à partir d'une concentration d'environ 2 %. Le changement de structure s'avère être extrêmement bénéfique pour la résistance à l'oxydation. Du point de vue tribologique, l'incorporation de silicium aboutit à une chute de la résistance à l'usure ainsi qu'à un perçage prématuré des couches. Parallèlement, les propriétés mécaniques telles que la dureté ou le module d'élasticité ne sont pratiquement pas modifiées, ce qui devrait sous-entendre selon la loi d'Archard (2.1.2.), un comportement constant face à l'usure.

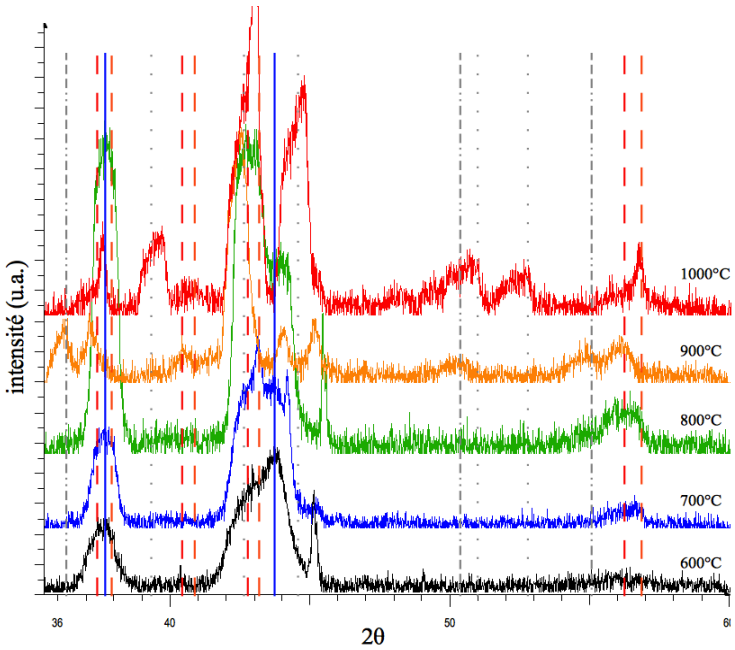
Afin d'expliquer et de comprendre les origines de ces observations, la structure $CrSi_xN$ est étudiée d'un point de vue thermique d'une part, et d'un point de vue mécanique d'autre part.

4.3.1. Stabilité thermique des revêtements

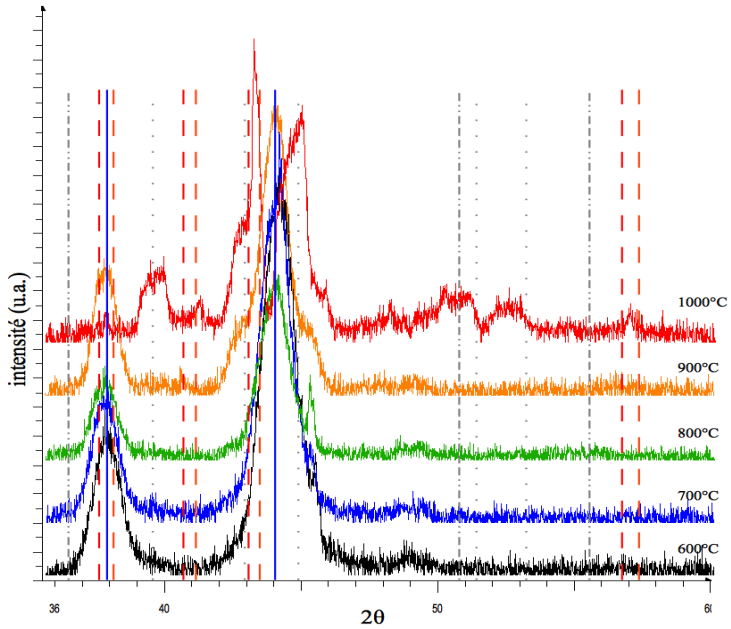
4.3.1.1. Suivi des transformations de phase par diffraction des rayons X

La stabilité thermique des revêtements est étudiée en effectuant une série de recuits dans un four tubulaire en quartz. Des échantillons d'acier HSS M2 revêtus de CrN et CrAlN sont recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure. Afin de suivre uniquement le comportement de la structure à haute température, un vide primaire d'environ 1.10^{-3} mbar est réalisé avant chauffage. Cette phase de pompage est suivi d'un balayage à l'argon à une pression constante de 5 mbar, pour s'affranchir au mieux de l'oxydation des films durant les recuits. Le balayage d'argon est maintenu jusqu'au refroidissement des échantillons à température ambiante. Les échantillons recuits sont analysés par diffraction des rayons X sous une incidence rasante de 1° (figure 70).

Afin de mettre en évidence l'importance de la structure sur la stabilité thermique des couches, nous nous intéressons à un échantillon de chaque type de structure, c'est-à-dire, un film *bas silicium* (0,6 % Si) correspondant à la formation d'une solution solide Cr(Si)N et un film *haut silicium* (7,7 % Si) pour lequel le silicium est dissout sous forme de structure nanocomposite nc-CrSiN.



(a) $CrSi_{0,6}N$



(b) $CrSi_{7,7}N$

figure 70 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des échantillons $CrSi_{0,6}N$ (a) et $CrSi_{7,7}N$ (b) recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon. Les positions des pics indiqués sont issues des fiches JCPDS. Les pics sont référencés comme suit : en traits pleins, CrN-cfc (bleu) ; en tirets, Cr_2N-hc (orange) et β-Cr_2N-hc (rouge) ; en traits pointillés, la forme oxydée Cr_2O_3 (gris) ; en traits mixtes tirets-pointillés, la phase σ-FeCr-hc (gris).

Il apparaît que le revêtement $CrSi_{0,6}N$ subit les mêmes décompositions que CrN. En effet, dès 600°C la transformation des grains CrN intervient selon la réaction suivante pour former la phase hexagonale compacte Cr_2N (JCPDS 79-2159) :

$$2CrN \rightarrow Cr_2N + \frac{1}{2} N_2$$

A 800°C, la variante sur-stœchiométrique de Cr_2N, β-Cr_2N (JCPDS 35-0803) est détectée. La décomposition de la phase CrN au profit de ces deux phases se poursuit jusqu'à 900°C. La différence majeure entre $CrSi_{0,6}N$ et CrN apparaît à 900°C. A cette température il persiste une fraction de le phase de CrN, ce qui n'est plus le cas pour le revêtement CrN. De plus, la formation de la phase σ-FeCr, par diffusion externe du fer, est décalée à cette température. Finalement, à 1000°C, le dépôt est composé uniquement d'un mélange Cr_2N, β-Cr_2N, σ-FeCr et Cr_2O_3, ce dernier composé étant certainement engendré par une pression résiduelle d'oxygène ou de vapeur d'eau dans le réacteur.

Le revêtement $CrSi_{7,7}N$ est quant à lui beaucoup moins affecté par le traitement thermique. Sur la plage de température 600-900°C, aucune transformation de phase n'est détectée. A 900°C, la phase Cr_2N apparaît en très faible quantité. Un chauffage jusqu'à 1000°C aboutit finalement à la transformation quasi-totale de CrN en Cr_2N et β-Cr_2N. C'est également à cette température qu'est détectée la phase σ-FeCr, ainsi que la phase oxydée Cr_2O_3.

Les domaines de stabilité des différents composés sont ainsi résumés dans la figure suivante.

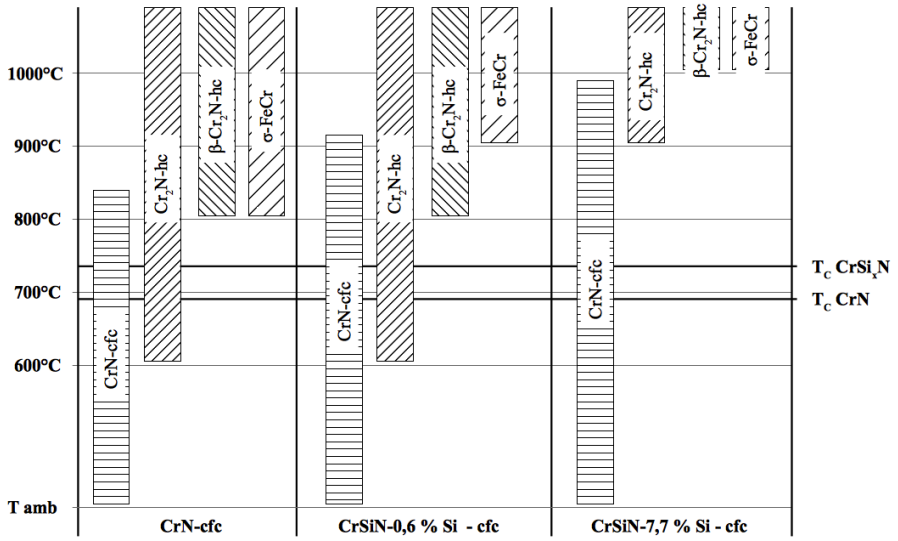


figure 71 : domaines de stabilité thermique des revêtements CrN, $CrSi_{0,6}N$ et $CrSi_{7,7}N$ entre 600°C et 1000°C.

Les observations précédentes permettent d'illustrer l'effet bénéfique du silicium sur la structure CrN. Une faible addition permet de prolonger la durée de vie de la phase CrN d'une centaine de degrés, et de décaler en température la formation de la phase σ-FeCr. Cette amélioration du comportement à haute température peut être expliquée par l'introduction de liaisons fortes Si-N pour former la solution solide Cr(Si)N. Comme dans le cas des ajouts d'aluminium, ces liaisons permettraient de retarder le départ de l'azote, à la base de la décomposition de CrN en Cr_2N.

Dans le cas du revêtement $CrSi_{7,7}N$, un réel gain de stabilité est observé puisque la première réaction de décomposition est retardée de 300°C par rapport au dépôt CrN exempt de silicium. De plus, à 1000°C, il persiste encore une faible fraction volumique de CrN. Le fait que l'apparition de la première trace de Cr_2N soit retardée en température signifie que la perte de l'azote des grains CrN est bloquée. Or la seule différence entre les revêtements *haut et bas silicium* réside dans la présence de la structure nanocomposite, caractérisée par une phase amorphe enrobant les grains. Dans ce cas, cette matrice amorphe joue le rôle de barrière de diffusion en limitant l'émission d'azote et ainsi l'introduction d'oxygène. Le fait que la température critique d'oxydation T_c ne coïncide pas exactement avec le départ de l'azote peut être expliqué par une décomposition prématurée des grains CrN situés en surface du dépôt qui ne seraient ainsi pas protégés par la matrice. De plus, la conservation de la largeur à mi-hauteur des pics du diffractogramme de ce dépôt, montre que la matrice permet également de limiter le grossissement des grains, phénomène observé par Thobor-Keck et al. [28].

Les performances de la structure nanocomposite proviennent de l'encapsulage des grains qui permet d'isoler et de protéger ceux-ci vis-à-vis du milieu extérieur. Lorsque cette organisation est détruite, les grains facilement corrodables, sont livrés à l'oxydation et la protection n'est plus assurée.

4.3.1.2. Evolution microstructurale in situ en fonction de la température

Afin de confirmer les résultats précédents et de réaliser un suivi de la durabilité de la structure nanocomposite en fonction de la température, une observation *in situ* des transformations d'origines thermiques subies par le revêtement $CrSi_{7,7}N$ a été réalisée par microscopie électronique en transmission au laboratoire CEMES de Toulouse.

Les expérimentations ont été menées dans le cadre d'un financement CNRS-METSA sur un MET Jeol 2010 utilisant un porte objet chauffant jusqu'à 1000°C. Le chauffage continu de l'objet, de

l'ambiante jusqu'aux hautes températures, permet de s'affranchir des multiples recuits successifs. De plus, par cette technique *in situ*, il est possible de détecter en temps réel les éventuelles transitions de phases apparaissant dans le domaine de température étudié. Enfin, la confrontation de cette technique avec les résultats précédents permet de faire le lien entre analyse globale et comportement local.

La figure 72 représente la lame mince du revêtement $CrSi_{7,7}N$ observée en champ clair pour différentes températures et jusqu'à 960°C.

La structure initiale de $CrSi_{7,7}N$ est visible à température ambiante et correspond à la structure observée par MET haute définition. Malgré le « faible » grossissement, la structure nanocomposite composée de petits grains sombres enrobés dans une matrice claire est visible.

La séquence peut être divisée en trois parties principales :

- jusqu'à 860°C, une lente coalescence des grains CrN est observée sans aucune modification cristallographique,
- à partir de 870°C, les premières traces de Cr_2N sont détectées comme l'illustre la figure 73,
- pour les températures supérieures, la quantité de Cr_2N augmente encore et un grossissement important des grains est observé.

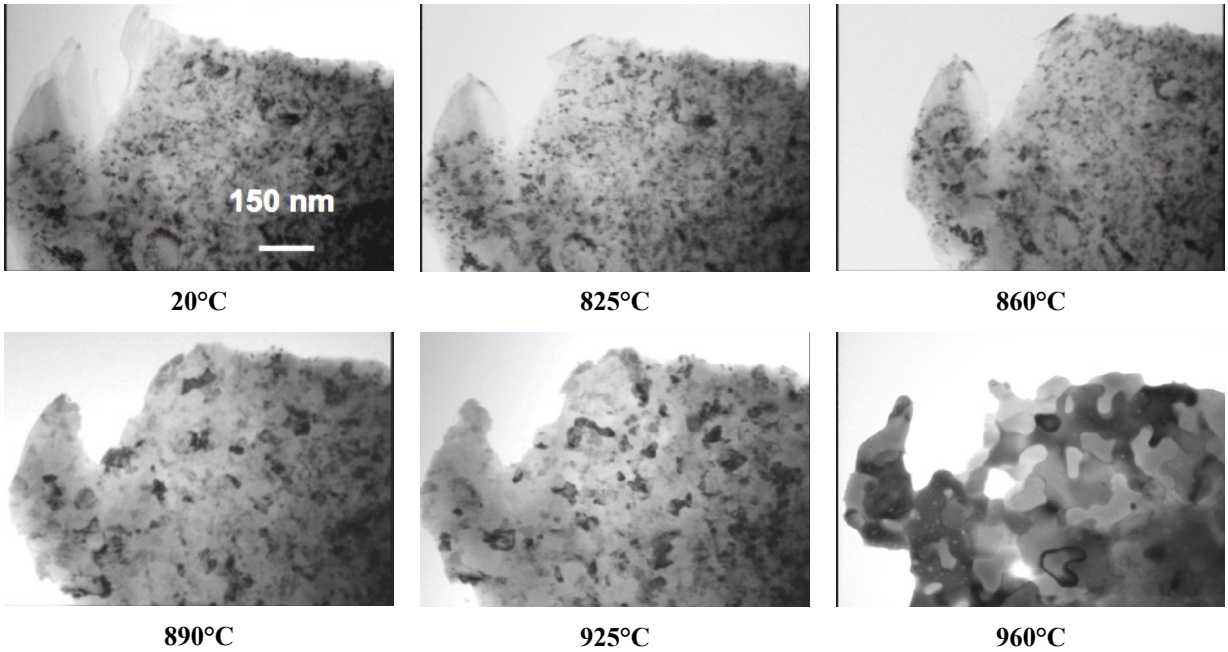


figure 72 : clichés MET de l'évolution *in situ* de la structure nanocomposite du revêtement $CrSi_{7,7}N$, de la température ambiante jusqu'à 960°C.

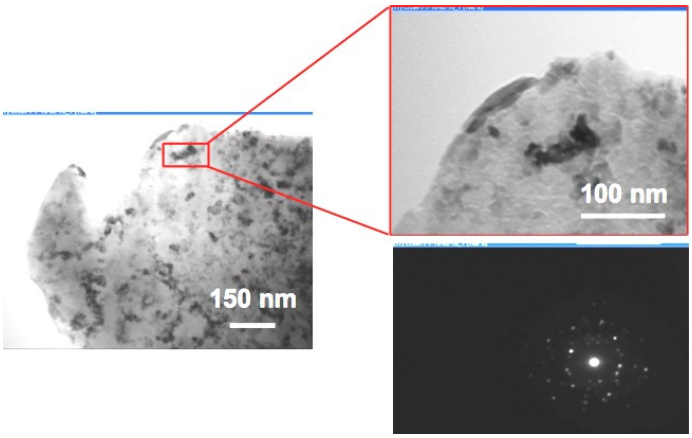


figure 73 : micrographie MET en champ clair obtenue à 870°C. L'apparition de la phase Cr_2N est détectée.

Les observations *in situ* reflètent parfaitement et d'une manière continue les résultats obtenus lors des recuits analysés par diffraction des rayons X. Ces résultats confirment la durabilité de la structure nanocomposite qui permet d'une part de limiter la perte d'azote et d'autre part de ralentir considérablement le grossissement des grains, tant que l'encapsulage reste efficace.

Le fait que la structure nanocomposite ait une limite thermique de stabilité signifie qu'à partir de cette température la matrice ne joue plus son rôle protecteur de barrière à la diffusion.

L'analyse EDX d'une zone d'une lame mince recuite à 1000°C pendant une heure est présentée sur la figure 74 et suggérerait le devenir du silicium qui ségréguerait entre les grains.

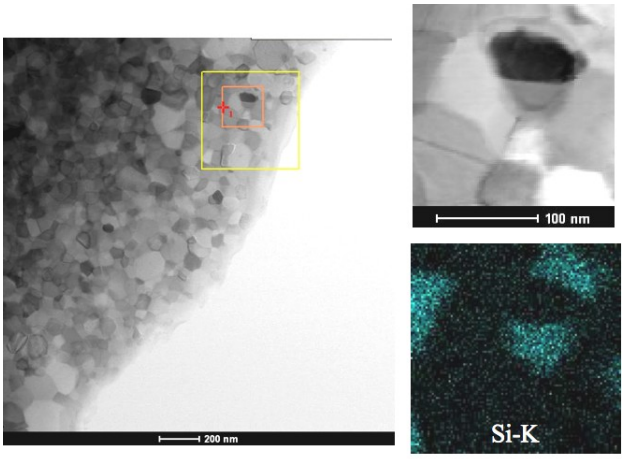


figure 74 : cliché MET d'une zone de d'une lame mince recuite à 1000°C pendant 1 heure. La cartographie X montre une ségrégation de silicium entre les grains de la structure.

La micrographie précédente révèle une structure homogène constituée de grains équiaxes. De plus, l'analyse qualitative de différentes zones montre des grains de compositions variées : de type Cr, CrN ou Cr_2N et d'autres contenant Cr, Si, Fe et N. Il semble que le silicium issu de la matrice amorphe ait tendance à ségréger avec le fer et le chrome et à précipiter entre les grains. A partir de cet état, il n'existe plus de « frein » à la diffusion. La décomposition de la phase CrN qui s'accompagne du grossissement des grains, intervient alors.

4.3.1.3. Evolution de la dureté en fonction de la température

Les mesures de dureté ont été réalisées sur les échantillons recuits de 600°C à 1000°C, sous argon pendant une heure. Pour mettre en évidence l'effet spécifique de la structure nanocomposite, un échantillon de chaque famille, *haut et bas silicium*, est testé. L'évolution de la dureté en fonction de la température est présentée figure 75.

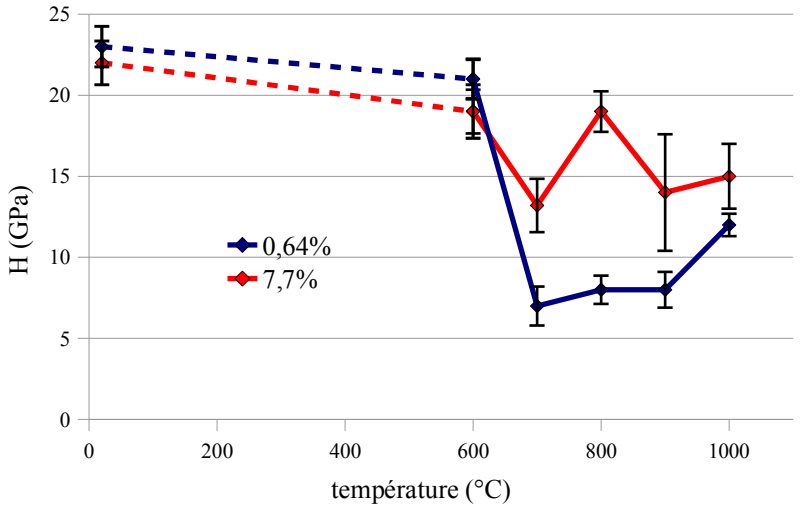


figure 75 : évolution de la dureté des revêtements $CrSi_{0,6}N$ et $CrSi_{7,7}N$ en fonction de la température.

Dans une première section, l'effet de la température se traduit par un adoucissement des deux revêtements avec des valeurs de dureté qui demeurent élevées jusqu'à 600°C. Au-delà, une chute conséquente de la dureté est observée. Néanmoins, le comportement des deux revêtements testés diffère. En effet, la dureté du film contenant 7,7 % de silicium ne chute que jusqu'à environ 15 GPa, alors qu'elle chute jusqu'à environ 7 GPa pour l'autre. Cette évolution illustre l'effet « nanocomposite » vu précédemment. La présence de la matrice amorphe joue le rôle de barrière de diffusion et limite le grossissement des grains, ce qui permet ainsi de stabiliser la dureté sur une plus large gamme de températures.

Le durcissement final à 1000°C pourrait s'expliquer par la formation de la phase σ-FeCr et ne constituerait pas un comportement intrinsèque du revêtement, mais plus un artefact dû à la diffusion externe du fer du substrat.

4.3.1.4. Synthèse

Dans cette partie, nous nous sommes efforcés de comprendre et d'expliquer grâce à quels mécanismes la structure nanocomposite tirait son excellente résistance à l'oxydation. Il s'avère que la matrice amorphe, qui encapsule les grains, joue le rôle de barrière à la diffusion des éléments, limitant les phénomènes de diffusion externe du fer et de l'azote, tout comme celle interne de l'oxygène. Cette « protection » permet finalement de prolonger la durée de vie des grains de CrN. En outre, ce sous réseau matriciel limite le grossissement des grains lors du

traitement thermique. La vulnérabilité des revêtements provient ainsi de la destruction de la structure nanocomposite. Nous avons montré que ce processus était dû à un réarrangement des phases. Le silicium ségrège avec le fer et le chrome, et précipite entre les grains de la structure. Lorsque ce processus entre en jeu, les grains perdent leur protection.

4.3.2. Résistance à la fissuration

L'étude du comportement des couches minces vis-à-vis de la fissuration est motivée par la nature fragile des matériaux céramiques, dont les nitrures de chrome font partie.

Nous rappelons que lors des essais tribologiques, une chute du nombre de cycles nécessaire au perçage de la couche est observée lorsque la concentration en silicium augmente. Cette détérioration du film est couplée à une diminution de la valeur de l'énergie spécifique d'usure. Les paramètres habituellement utilisés pour justifier la résistance à l'usure tels que la dureté ou le rapport *H/E*,* ne présentent pas ou très peu de variations en fonction de la quantité de silicium. Cette approche conventionnelle de l'usure ne permet pas de fournir d'explication à la chute du nombre de cycles avant perçage.

Afin de tester la réponse des couches en traction, les revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$ ont été déposés sur des éprouvettes en acier inoxydable 316L. Les essais sont conduits dans la chambre d'un microscope électronique à balayage sur la micro-machine de traction présentée à la partie 3.3.3. L'essai consiste à déterminer la capacité qu'a le revêtement à adapter la déformation du substrat.

La figure 76 représente les courbes force – déplacement obtenues pour les revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$. Les reprises de charge observées sur la courbe rouge correspondent à l'arrêt de l'essai pour permettre l'acquisition d'images stables.

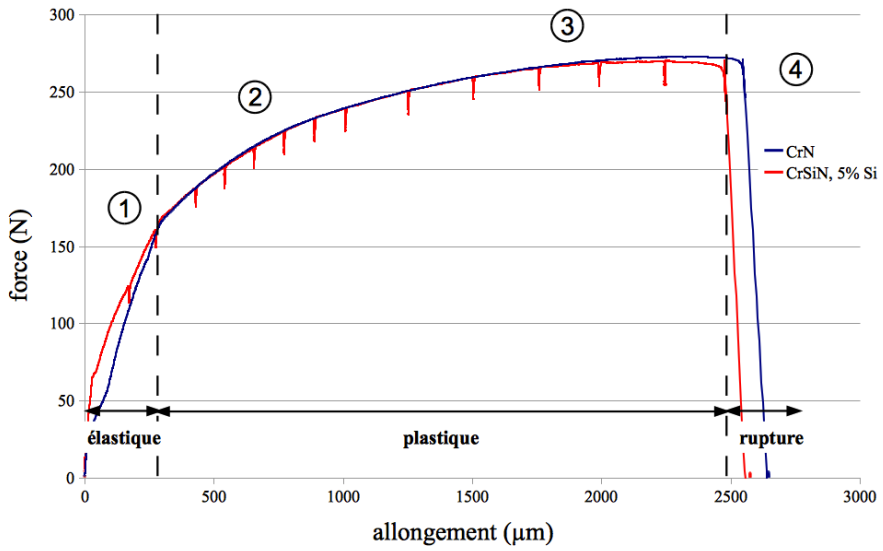
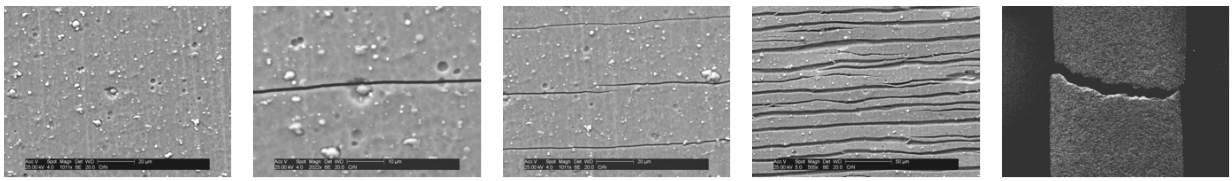


figure 76 : courbe force-allongement obtenue pour les essais de micro-traction sur les revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$.

L'allure des courbes force – déplacement est cohérente avec le profil des courbes théoriques de ce type d'essai. Il est ainsi possible de définir un domaine où le système a un comportement purement élastique, un domaine de déformation plastique et enfin, un domaine associé à la rupture de l'éprouvette revêtue. D'après ces observations, il semble que la nature du revêtement n'influe pas sur le comportement en traction. En effet, dans les deux cas présentés, les courbes ont une allure similaire reproductible et la transition élastique – plastique s'effectue pour des forces comparables. C'est d'ailleurs au niveau de cette rupture de pente qu'apparaissent les premières fissures dans le revêtement.

L'observation des micrographies à différentes forces de traction permet de définir quatre domaines aux comportements différents, comme l'illustre la figure 77 pour le film CrN. Le premier domaine (zone 1), correspond au comportement élastique du revêtement et s'étend jusqu'à environ 165 N. A partir de cette force, les premières fissures perpendiculaires à la direction de traction apparaissent et se multiplient (zone 2), jusqu'à atteindre un domaine de saturation (zone 3). Lorsque la saturation est atteinte, plus aucune fissure n'est créée et seul l'espacement inter-fissure augmente. Finalement, la rupture de l'éprouvette intervient autour d'une force égale à 270 N. Ce type de comportement multi-domaines a déjà été observé dans la littérature par Chen et al. [133] sur des revêtements TiN, mais dans notre cas, l'écaillage du film n'intervient pas.



zone 1 **1ère fissure** **zone 2** **zone 3** **zone 4**

figure 77 : clichés MEB illustrant la séquence de fissuration observée pour le revêtement CrN.

La même séquence de fissuration est également observée pour le revêtements $CrSi_{5,0}N$ à des niveaux de forces similaires. L'analyse seule des courbes force - déplacement ne constitue donc pas le paramètre discriminant susceptible d'expliquer le rôle défavorable d'un enrichissement en silicium trop important. Par contre, leur comportement vis-à-vis de la fissuration devient complètement différent si l'on s'intéresse à l'évolution de la densité de fissures en fonction de la force de traction (figure 78), paramètre correspondant au nombre de fissures comptées par unité de longueur.

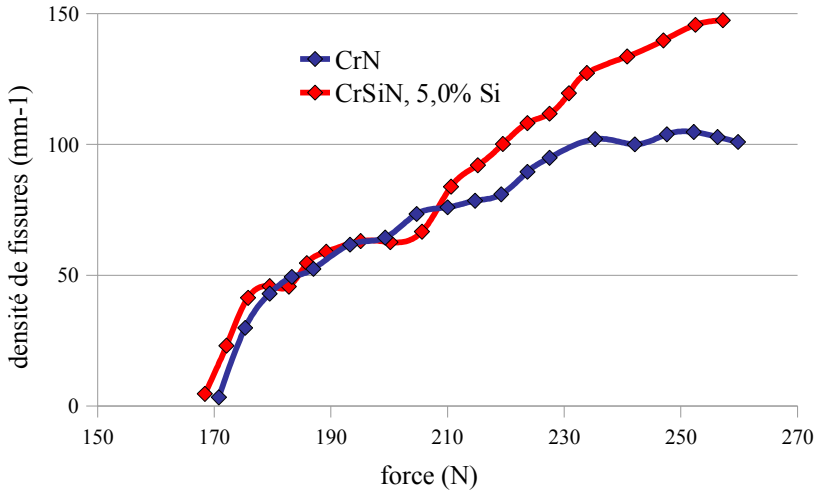
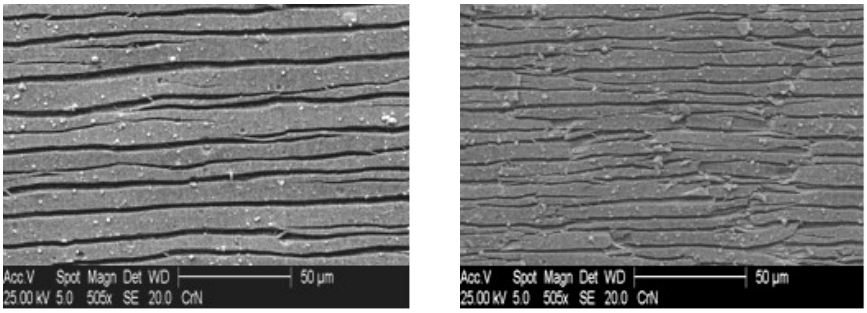


figure 78 : évolution de la densité de fissures des revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$ en fonction de la force appliquée lors d'essais de traction.

Les premiers stades de la fissuration, pour des niveaux de force compris entre 170 N et 200 N, sont similaires pour les deux films, ce qui signifie qu'autant de fissures apparaissent dans les deux cas. A partir de 200 N, les deux courbes divergent, moins de fissures se créent dans le revêtement CrN qui atteint son palier de saturation autour de 100 fissures par millimètre et pour

une force égale à 235 N. Pour la même gamme de force, le revêtement contenant du silicium continue à subir une fissuration pour atteindre un palier, beaucoup moins bien défini, autour de 150 fissures par millimètre, soit 30 % de fissures en plus que CrN.

La comparaison des micrographies réalisées au même niveau de contrainte (figure 79) illustre clairement cette différence du mode de fissuration entre les deux matériaux.



CrN, F = 230 N **$CrSi_{5,0}N$, F = 230 N**

figure 79 : micrographies électroniques des revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$ pour une force de traction de 230 N.

Le comportement des films CrN et $CrSi_{5,0}N$ diffère ainsi dans leur mode de fissuration intrinsèque. Le revêtement CrN présente des fissures espacées en moyenne de 9,6 µm qui restent parallèles même sous une forte déformation. Outre une plus importante propension à former des fissures perpendiculaires à la direction de traction, des fissures axiales tendent également à apparaître dans le film $CrSi_{5,0}N$, ce qui conduit à la formation de fragments ainsi qu'à la délamination de la couche. D'après Frank et al. [173], les fissures axiales sont dues au fait que les bandes de revêtement deviennent trop fines pour pouvoir supporter les contraintes de compressions internes.

D'après le modèle de Kelly-Tyson, il est possible de comparer de manière quantitative la résistance à la fissuration des couches en introduisant le paramètre τ^{max} qui correspond à la contrainte de cisaillement interfacial développée entre le substrat et le film.

$$\tau^{max} = \frac{3.\mathrm{h.d.}\,\sigma_{r-x}^{max}}{2}$$

avec : *h,* l'épaisseur du revêtement,

d, la densité de fissures,

σ_{x-r}^{max} la contrainte de traction à l'apparition de la première fissure.

Le calcul de la contrainte de cisaillement interfacial donne une valeur de τ^{max} égale à 2,1 GPa pour CrN contre 3,0 GPa pour $CrSi_{5,0}N$. Le revêtement qui contient du silicium doit ainsi accommoder une contrainte à l'interface environ moitié plus importante que son homologue dénué de silicium.

A partir de ces données, il est possible d'entrevoir un lien entre microstructures, résistance à l'usure et résistance à la fissuration. Nous avons montré précédemment que le revêtement $CrSi_{5,0}N$ présente une structure nanocomposite. Cette structure est constituée de grains nanométriques CrN, contenant une fraction de silicium en solution solide, enrobés dans une matrice amorphe contenant du chrome, du silicium et de l'azote. Au contraire, le revêtement CrN est une phase homogène constituée de grains nanométriques. Il semble donc qu'une phase matricielle en trop grande quantité constituerait le point faible des revêtements nanocomposites pour ce qui concerne la résistance à l'usure et à la traction. Le fait que cette matrice soit amorphe s'accompagne a priori d'un caractère fragile qui serait préférentiellement "activé" lors du frottement, induisant une rupture prématurée.

Ainsi, la résistance à l'usure des revêtements CrSiN est, selon nous, corrélée à la résistance à la fissuration. Il semble donc que le mécanisme principal de dégradation de ce type de couches soit la fissuration qui engendre le perçage prématurée des films.

4.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du silicium sur la structure et les propriétés physico-chimiques de dépôts $CrSi_xN$ élaborés par évaporation par arc cathodique. Les cibles utilisées pour la synthèse sont composées d'un mélange fritté (Cr + Cr_3Si), avec différentes teneurs en Cr_3Si. Les revêtements obtenus ont une épaisseur d'environ 3 µm et la concentration en silicium s'étend de 0,6 % à 10,8 %.

Les films présentent dans leur intégralité, des microstructures denses et compactes et aucune croissance colonnaire n'est observée. L'introduction de silicium entraîne une modification de la taille des grains qui diminue de 20 nm à 3 nm. Nous avons mis en évidence une variation significative du paramètre de maille a_0 en fonction de la concentration en silicium. Ce dernier diminue dans un premier temps, puis augmente. Cette évolution est corrélée à une modification de la structure cristallographique qui, initialement relative à une solution solide de substitution,

devient nanocomposite. La concentration critique entre ces deux microstructures ([Si] = 2 %), semble correspondre à la limite de solubilité du silicium dans CrN. L'analyse de la structure nanocomposite révèle qu'elle est constituée d'une phase cristallisée, enrobée dans une phase amorphe. Les deux phases contiennent du chrome, de l'azote et du silicium, ce dernier en quantité plus importante dans la phase amorphe. Les propriétés mécaniques des films restent élevées et constantes quelle que soit la concentration en silicium.

L'étude de la durabilité des revêtements $CrSi_xN$ vis-à-vis de l'oxydation montre qu'une addition de silicium est bénéfique dès 0,6 %. La transition structurale entre solution solide et structure nanocomposite procure en outre un réel gain en résistance à l'oxydation. Cette amélioration du caractère réfractaire s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'activation E_a par un facteur deux et de cinétiques d'oxydation diminuées jusqu'à 800°C. Néanmoins, l'augmentation de la quantité de silicium tend à fragiliser les couches et des fissures apparaissent pour les concentrations en silicium les plus élevées. La structure nanocomposite semble tirer ses excellentes propriétés à chaud, de la protection qu'offre la matrice amorphe aux grains vis-à-vis de la diffusion externe de l'azote et de la diffusion interne de l'oxygène. Cette barrière de diffusion permet de stabiliser la structure sur une large gamme de température et de limiter le grossissement des grains. Une illustration de cet effet se manifeste dans la préservation d'une dureté élevée de la structure nanocomposite, même après un traitement thermique à haute température. La limite de fonctionnalité de la structure nanocomposite est due à la ségrégation du silicium avec le chrome et le fer sous forme de grains et donc à la disparition de la matrice. Les grains CrN, « mis à nus », sont alors décomposés en Cr_2N puis oxydés.

Paradoxalement, le point fort de la structure nanocomposite vis-à-vis de l'oxydation est également son point faible vis-à-vis de l'usure. En effet, l'étude tribologique des dépôts $CrSi_xN$ montre qu'une quantité trop importante de phase amorphe joue un rôle néfaste sur la tenue à l'usure. La diminution de la résistance à l'usure se traduit par une chute de la distance frottée avant le perçage de la couche et une diminution de l'énergie spécifique d'usure. Les caractéristiques mécaniques des films, ainsi que leurs comportements en frottement étant constants en fonction de la concentration en silicium, nous avons envisagé un mécanisme de dégradation impliquant la résistance à la fissuration. Il s'avère que la présence de la matrice amorphe favorise l'apparition de fissures. La résistance à l'usure des dépôts $CrSi_xN$ est ainsi limitée par des mécanismes de fissuration qui engendrent le perçage des couches.

Une teneur modérée en silicium, de l'ordre de 2,8 % permettrait d'allier un bon comportement tribologique avec une résistance à l'oxydation élevée. Une autre solution envisageable pour combiner haute stabilité thermique et mécanique peut s'appuyer sur une juxtaposition de couches, que nous nous proposons d'étudier au chapitre suivant.

5. Intérêt fonctionnel d'une architecture multicouches CrN-CrSiN et CrN-CrAlN

Au cours des chapitres précédents, nous avons exploré deux approches dont l'objectif était d'améliorer la durabilité de couches minces à base de nitrure de chrome. La première consistait en une modification chimique du matériau par l'ajout d'aluminium à CrN. La deuxième approche était axée sur une modification structurale de la couche par l'introduction de silicium permettant de stabiliser la structure nanodistribuée de CrN. Dans cette dernière partie, nous nous proposons d'étudier l'influence d'une modification de l'architecture des revêtements au travers de films nanostratifiés, constitués des dépôts caractérisés précédemment. Le rôle de l'architecture bidimensionnelle sera particulièrement étudié en ce qui concerne le comportement vis-à-vis de l'oxydation à haute température et de l'usure.

Les dépôts multicouches sont synthétisés par évaporation par arc cathodique, à partir des sources utilisées précédemment, c'est-à-dire, Cr et Cr/Cr_3Si pour le dépôt CrN-CrSiN, et Cr et Al/Cr pour les films CrN-CrAlN. Pour ces derniers, l'influence de la dimension de la période, strate A - strate B, sera également considérée au travers de films de petite et grande périodes.

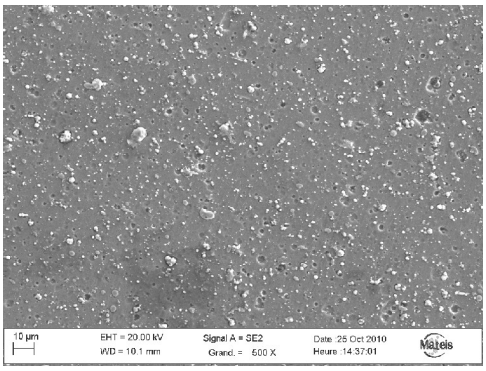
5.1. Caractérisation du revêtement nano-multicouches CrN-CrSiN

Ce type de revêtement est dit « nano-multicouches » car il est composé d'une succession de strates CrN et CrSiN nanocomposites. L'alternance est réalisée entre un film CrN et un film CrSiN contenant 2,8 % de silicium. Ce dernier correspond au revêtement nanocomposite offrant le meilleur compromis entre oxydation et usure (section 4.2). Afin d'évaluer l'effet de l'architecture multicouches, nous comparons les propriétés du revêtement stratifié à celles des films monocouches. La période visée est de 10 nm, elle est ajustée en fonction de la vitesse d'évaporation des cibles.

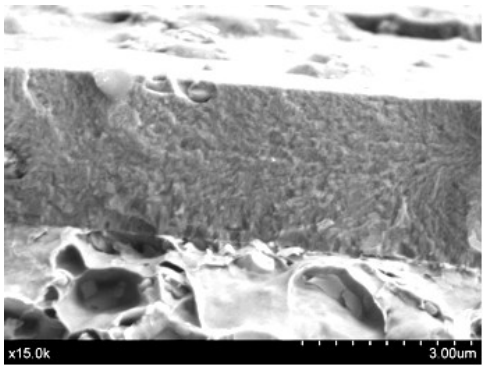
5.1.1. Caractérisation métallurgique

5.1.1.1. Morphologie

La figure 80 représente la vue en surface et en coupe du revêtement multicouches CrN-CrSiN. La surface présente les défauts habituellement rencontrés lors des dépôts par PVD que sont les trous et les droplets. Le film a une épaisseur de 2,7 µm et une microstructure très dense et compacte, à l'instar des couches qui le composent.



(a)



(b)

figure 80 : clichés MEB en surface (a) et en coupe (b) du revêtement CrN-CrSiN de période estimée de 10 nm.

L'observation par microscopie électronique à balayage ne permet pas de distinguer l'empilement des strates. Rappelons que la seule différence entre les strates est la présence de 2,8 % de silicium contenu dans CrSiN. Cette faible différence de concentration, associée à la faible période, n'est probablement pas suffisante pour obtenir un contraste chimique permettant l'imagerie électronique.

5.1.1.2. Cristallographie

Le diffractogramme du revêtement multicouches est présenté à la figure 81 et comparé aux diffractogrammes des films le constituant dans leurs états monocouches. Comme tous les dépôts base CrN caractérisés précédemment, le dépôt multicouches montre une structure cubique à faces centrées de type NaCl, et sa structure est indexée par la fiche JCPDS 011-0065. Les orientations sont relatives à celles du film CrN de référence et l'extinction des plans (311) et (222), déjà observée pour CrSiN, est conservée. Les pics du revêtement multicouches ont une intensité intermédiaire entre celle de CrN et CrSiN. Le même comportement est observé pour la largeur à mi-hauteur des plans (111) et (200), ce qui sous-entend que les grains ont une dimension comprise entre 5 et 30 nm. Enfin, le paramètre de maille calculé par la méthode de Rietveld, vaut 4,129 Å. Ce paramètre cristallographique est également compris entre le paramètre de maille de CrN (4,145 Å) et de CrSiN (4,120 Å).

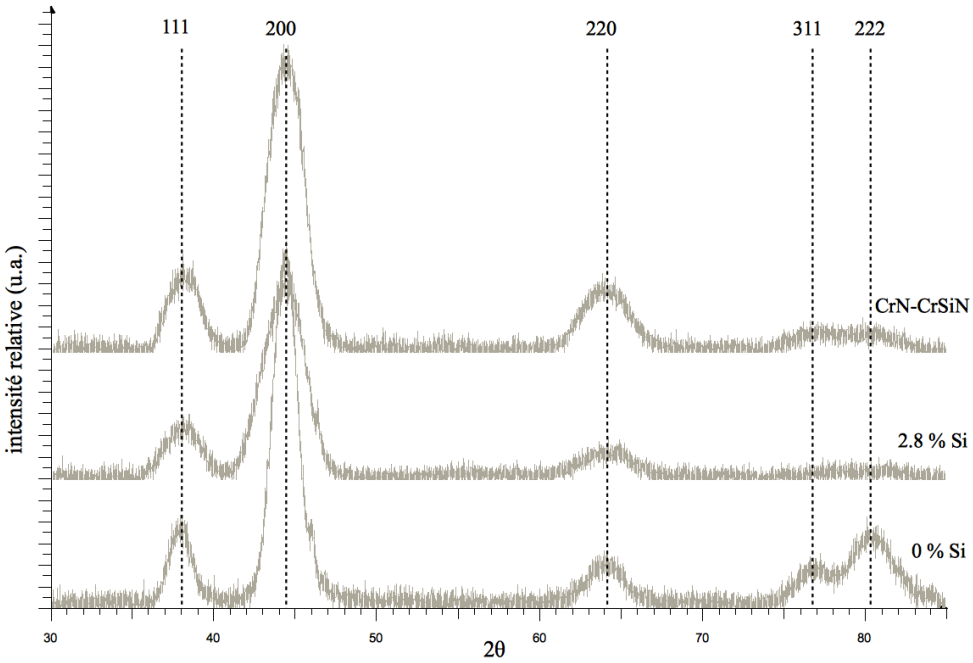


figure 81 : diffractogrammes des revêtements CrN, CrSiN contenant 2,8 % de Si et du multicouches CrN-CrSiN, obtenus en incidence rasante (1°).

Les observations précédentes laissent supposer que le revêtement CrN-CrSiN serait composé d'une succession de couches CrN et CrSiN. En effet, les valeurs intermédiaires en termes d'intensité, de largeur à mi-hauteur et de paramètre de maille, sont probablement dues à la

contribution de chacune des couches. Le signal X résultant correspondrait ainsi à la moyenne des signaux relatifs à CrN et à CrSiN.

5.1.1.3. Propriétés mécaniques

Si la structure du film semble peu affectée par l'architecture 2D, la dureté et le module d'élasticité sont en revanche significativement plus élevés. Les mesures, réalisées par nanoindentation (*H, E**) et par la méthode de Stoney pour les contraintes internes, sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : propriétés mécaniques des films CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches correspondant.

	monocouches		**multicouches**
	CrN	**CrSiN**	**CrN-CrSiN**
dureté H (GPa)	21	23	31
module d'Young E* (GPa)	342	338	407
H/E*	0,06	0,07	0,08
contrainte interne (GPa)	-1,0	-0,9	-0,6

L'alternance des couches CrN et CrSiN conduit à un durcissement d'environ 50 %. L'évolution de la dureté ne suit pas une loi des mélanges : les deux couches prises séparément ont une dureté d'environ 22 GPa et *H* atteint 31 GPa pour ce multicouches. Le durcissement serait ainsi le fait de la nouvelle microstructure alternée. Le même phénomène est observé pour l'évolution du module d'élasticité. L'augmentation de la dureté par l'alternance de couches est reportée dans la littérature [174]. Les origines du durcissement sont souvent attribuées au blocage des dislocations par les interfaces [40], à un effet Hall-Petch [175] ou encore à la formation d'un superréseau [115].

L'augmentation de la valeur de la dureté et du module d'élasticité se traduit par un rapport H/E* légèrement supérieur aux autres couches. L'architecture étudiée permet donc de modifier la limite élastique en déformation, qui est proportionnelle au rapport H/E*. Enfin, le niveau de contrainte interne est réduit presque de moitié, ce qui est une conséquence de la microstructure alternée.

5.1.2. Durabilité des multicouches

Comme dans le cas des couches CrN et CrSiN, la durabilité des revêtements est étudiée à travers les mécanismes de dégradation liés à l'oxydation à haute température et à l'usure.

5.1.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation haute température

5.1.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques

La résistance à l'oxydation des revêtements est étudiée par l'intermédiaire d'analyses thermogravimétriques (ATG). Rappelons que deux types d'expériences sont réalisées : des essais en mode isotherme, de 750°C à 850°C pendant 4 heures et, des essais en mode dynamique jusqu'à 1100°C.

La figure 82-a représente la variation de la valeur des constantes cinétiques k_p, calculées pour chaque couche entre 750°C et 850°C.

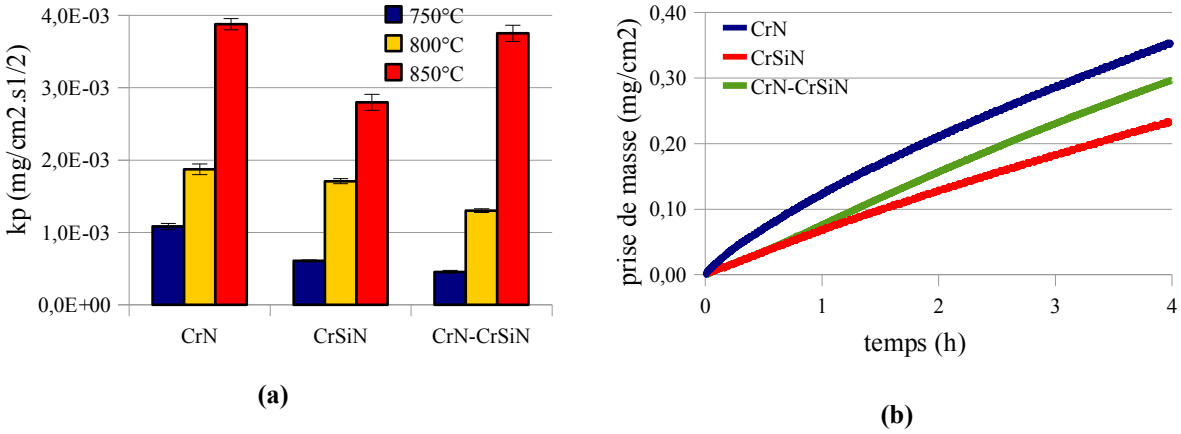


figure 82 : (a) évolution des constantes cinétiques k_p en fonction de la température et des revêtements et (b) évolution de la prise de masse surfacique en fonction du temps à 850°C.

L'effet bénéfique de l'architecture multicouches est observable dès les plus faibles températures. En effet, à 750°C et 800°C, la valeur de la constante cinétique de CrN-CrSiN est plus faible que celle de CrN et CrSiN. Au contraire, l'élévation de température jusqu'à 850°C modifie la cinétique d'oxydation. A cette température, le film stratifié présente une cinétique d'oxydation plus rapide. La figure 82-b représente la variation de masse par unité de surface des échantillons revêtus puis oxydés à 850°C pendant 4 heures. L'allure de la courbe relative au multicouches

présente une inflexion. L'augmentation de la vitesse de prise de masse peut être attribuée à des phénomènes de micro-fissuration de la couche d'oxyde en croissance, laissant ainsi une surface neuve pour l'oxydation. Cette dégradation inattendue du film engendre une prise de masse finale intermédiaire entre CrN et CrSiN, et explique également la valeur élevée de k_p pour cette température.

Il semble que l'architecture multicouches permette de diminuer la cinétique d'oxydation des revêtements, et cela, jusqu'à une valeur inférieure à celle de la meilleure monocouche utilisée.

L'évolution des constantes cinétiques permet d'accéder aux valeurs de l'énergie d'activation E_a (figure 83-a). Ce paramètre thermodynamique permet de rendre compte du comportement des films sur toute la plage des températures considérées : plus il est élevé, et plus le matériau est résistant à l'oxydation. Cette représentation montre l'effet bénéfique de l'architecture multicouches. Le revêtement voit son énergie d'activation augmentée de 25 % par rapport au film CrSiN et de 40 % par rapport à CrN.

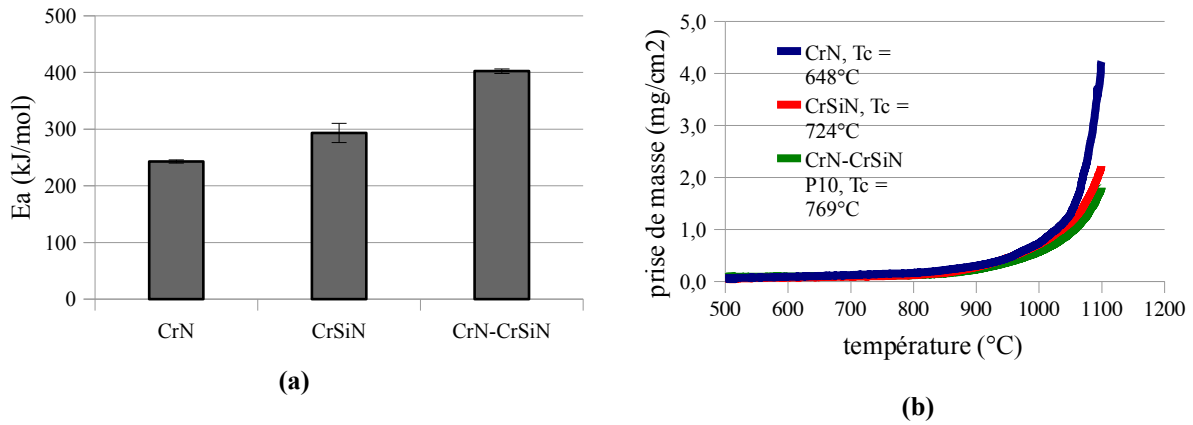


figure 83 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la microstructure des couches et (b) variation de la prise de masse en mode dynamique (1°C/min).

Le même comportement bénéfique est observé sur la variation de masse enregistrée en mode dynamique (figure 83-b). En effet, la prise de masse en fin d'essai pour le multicouches est bien inférieure à celle de CrN, mais surtout inférieure à celle de $CrSi_{2,8}N$. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, cette technique permet également d'accéder à la valeur de la température critique d'oxydation. Les résultats montrent que l'architecture a un effet bénéfique,

qui se traduit par un décalage du début de l'oxydation à 769°C. En comparaison, les températures critiques de CrN et CrSiN ont respectivement été calculées à 648°C et 724°C.
La stratification des revêtements permet ainsi d'augmenter le caractère réfractaire de ces couches minces en diminuant les cinétiques de réaction d'une part, et en augmentant la température critique d'oxydation d'autre part.

5.1.2.1.2. Morphologie post-mortem

Une coupe fractographique du revêtement multicouches, oxydé à 850°C pendant 4 heures, est représentée sur la figure 84.

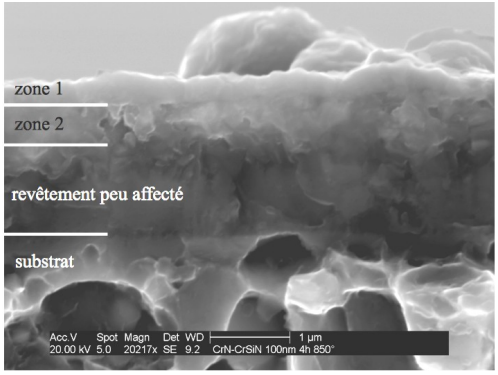


figure 84 : micrographie obtenue par MEB d'une coupe fractographique du revêtement CrN-CrSiN, oxydé pendant 4 h à 850°C.

La microstructure après oxydation est toujours très dense et compacte. L'interface substrat – dépôt ne semble pas avoir fait l'objet de modification. Les conséquences de l'oxydation sont visibles à l'extrême surface du revêtement. En effet, une couche superficielle d'environ 200 nm d'épaisseur a été transformée (zone 1). Ce film de surface est suivi d'une autre zone affectée sur environ 400 nm de profondeur (zone 2), qui semble être le siège d'une coalescence des grains. Le reste du dépôt, soit plus de la moitié de l'épaisseur totale, semble très peu affecté. Ces observations confirment le caractère protecteur prononcé de ce film vis-à-vis de l'oxydation haute température.

5.1.2.2. Comportement tribologique

Le comportement tribologique des films a été étudié sur le tribomètre linéaire alternatif des billes revêtues de 10 mm de diamètre. Les essais sont réalisés sur une plage de 200 à 20000 cycles, correspondant à une distance comprise entre 4 et 400 mètres.

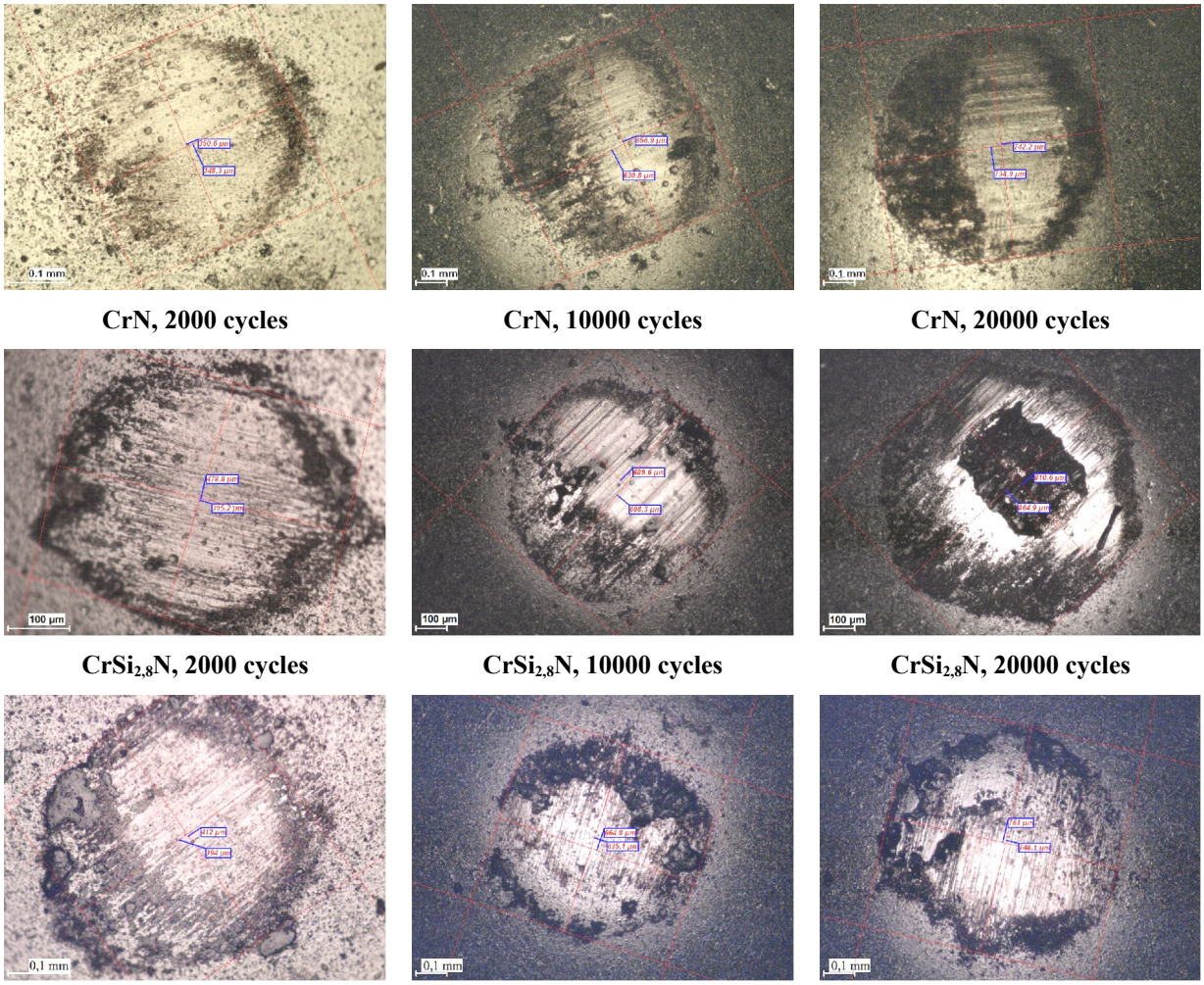
5.1.2.2.1. Morphologie des traces d'usure

La figure 85 recense les faciès d'usure des billes revêtues des films CrN, CrSiN et du multicouches CrN-CrSiN, après 2000, 10000 et 20000 cycles. L'observation des traces d'usure pour les différents nombres de cycles, permet d'accéder au nombre critique de cycles qui engendre le perçage du revêtement.

Il est bon de rappeler que le film de référence (CrN) ne montre aucune défaillance après 20000 cycles et l'usure générale est douce et uniforme.

La résistance à l'usure de CrSiN est, quant à elle, sévèrement diminuée (section 4.2.2.1). En effet, la couche cède entre 15000 et 20000 cycles, laissant apparaître l'acier de la bille.

Le revêtement multicouches, qui est constitué des deux matériaux précédents, semble avoir un très bon comportement vis-à-vis de l'usure. En effet, contrairement au film CrSiN, l'intégrité de la couche est préservée. De même, aucun phénomène de transfert n'intervient et l'usure globale est uniforme.



CrN, 2000 cycles | **CrN, 10000 cycles** | **CrN, 20000 cycles**

$CrSi_{2,8}N$, 2000 cycles | **$CrSi_{2,8}N$, 10000 cycles** | **$CrSi_{2,8}N$, 20000 cycles**

CrN-CrSiN, 2000 cycles | **CrN-CrSiN, 10000 cycles** | **CrN-CrSiN, 20000 cycles**

figure 85 : faciès d'usure des billes revêtues de CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et CrN-CrSiN après 2000, 10000 et 20000 cycles sous une charge normale de 5 N.

5.1.2.2.2. Evolution du coefficient de frottement

La figure 86 représente l'évolution du coefficient de frottement µ pour les différents revêtements lors d'un essai de 20000 cycles.

Comme pour des couches étudiées précédemment, une zone de rodage est observée. Durant cette période, qui s'étale sur quelques centaines de cycles, les trois films ont un comportement analogue et µ prend une valeur commune d'environ 0,55.

Au-delà, le coefficient de frottement des couches CrN et CrSiN oscille autour de cette valeur. Le dépôt multicouches présente, quant à lui, un comportement foncièrement différent. En effet, en

plus d'une évolution moins bruitée, signe d'un contact plus homogène, le coefficient de frottement diminue jusqu'à environ 0,40, puis se stabilise autour de 0,38 à partir de 12000 cycles.

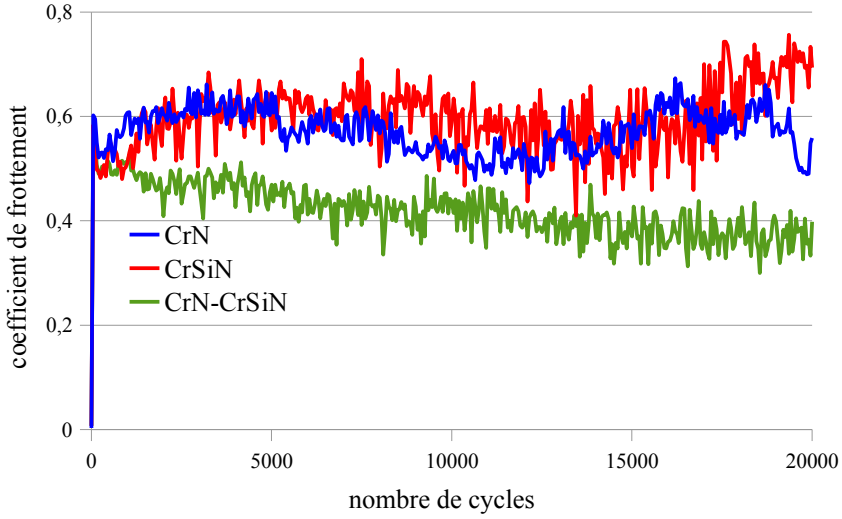


figure 86 : évolution du coefficient de frottement des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches CrN-CrSiN sur un essais de 20000 cycles.

Un tel comportement a déjà été reporté dans la littérature pour des revêtements multicouches. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs causes, comme à la formation de couches lubrifiantes en surface du revêtement [176] ou à une résistance élevée à la déformation plastique [177]

Dans notre cas, la formation d'une couche lubrifiante n'a pas été démontrée au cours de l'étude sur les monocouches $CrSi_xN$, et les trois revêtements attestent d'un rapport H/E* pratiquement constant.

Pour expliquer ce phénomène, nous invoquons en l'occurrence le rôle des débris d'usure. En effet, il est admis que la structure multicouches permet la déflexion transversale des fissures le long des interfaces [47]. A partir de ce mécanisme, il est possible d'envisager que les débris générés par la décohésion des couches soient d'une dimension proportionnelle à la période d'empilement, dans notre cas une dizaine de nanomètres. En comparaison, les revêtements monocouches auront tendance à générer des particules plus grossières. Dans les deux cas, une fois arrachées, les particules entrent dans le contact et participent au rôle de troisième corps. Les différences de dimension et de propriétés mécaniques des particules peuvent expliquer la diminution du coefficient de frottement, comme l'avancent Pintaude et al. [178]. En effet, ces auteurs mettent en avant le rôle de la dimension des particules mises en jeu dans un contact

frottant – acier, pour un régime sévère. La figure 87 représente les observations optiques des traces obtenues sur les plans pour les différents nombres de cycles donnés précédemment, en fonction de la microstructure des revêtements (monocouche et multicouches). Dans le cas des dépôts monocouches, CrN ou CrSiN en l'occurrence, la surface de la trace d'usure est discontinue et semble avoir subi de l'abrasion. Pour le film multicouches, elle a un aspect plus continu, homogène et compact. Nous attribuons cette différence de morphologie à un mécanisme d'usure différent entre les deux types de microstructure.

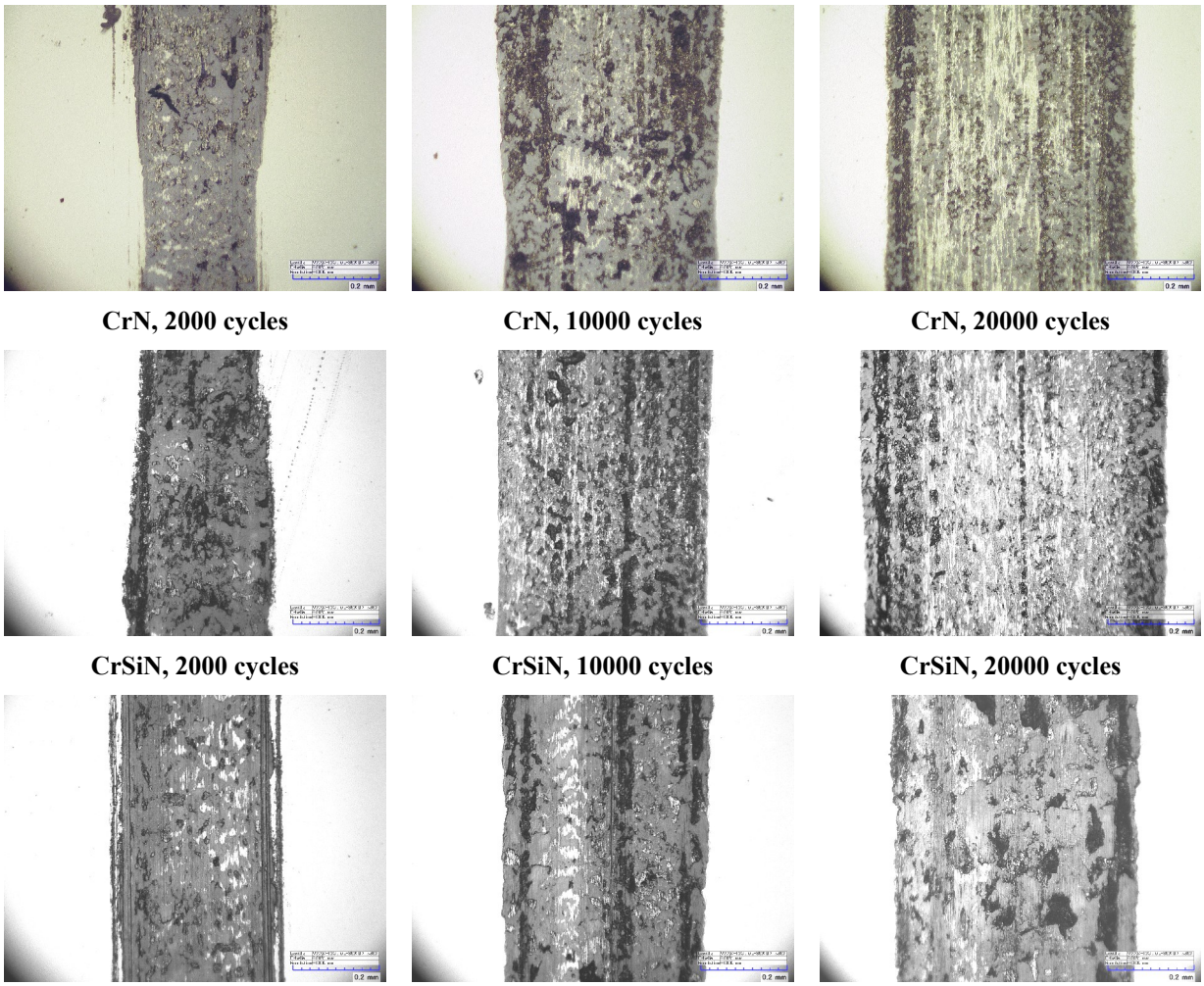


figure 87 : métallographies optiques des traces d'usure formées sur le plan en acier pour les revêtements CrN, CrSiN et CrN-CrSiN après 2000, 10000 et 20000 cycles.

En effet, le coefficient de frottement peut être décomposé en une somme de termes relatifs à différentes contributions : $\mu_{total} = \mu_{abrasif} + \mu_{adhésif} + \mu_{cisaillement}$

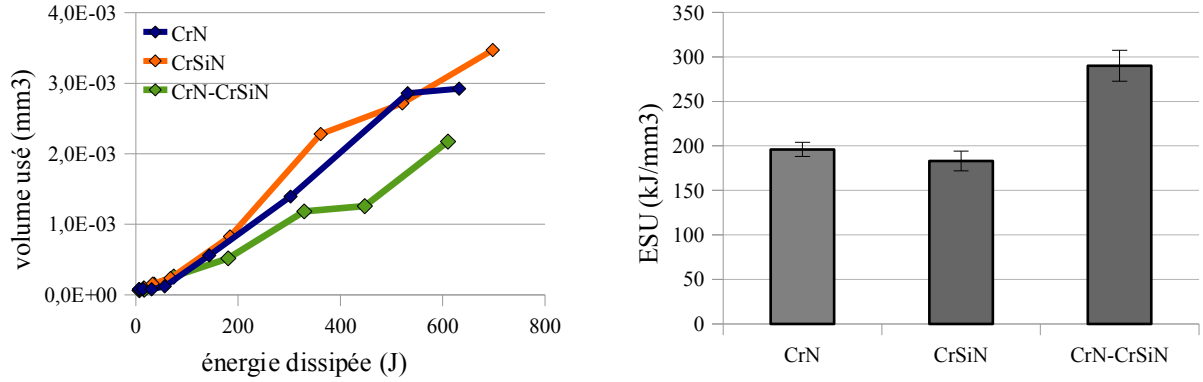
La contribution abrasive prend en compte l'énergie nécessaire à la déformation plastique des surfaces frottantes par les particules dures piégées dans le contact. La contribution adhésive correspond à la rupture des jonctions formées entre les deux corps au niveau des aspérités en contact. Enfin, la dernière contribution provient de la déformation plastique de la matière au niveau d'une jonction. Ainsi, la modification de l'une ou l'autre des ces contributions joue sur la valeur du coefficient de frottement.

La dimension des particules piégées dans le contact joue directement sur la composante abrasive. En effet, des grosses particules auront tendance à augmenter l'abrasion par labourage des surfaces, alors que des petites particules seront moins efficientes. La conséquence directe de l'abrasion de la surface de la trace d'usure est l'apparition de l'acier sous-jacent, qui peut ainsi former de nouvelles jonctions adhésives avec le revêtement. Le cumul de tous ces phénomènes aboutit à un coefficient de frottement élevé pour les monocouches et un plus faible pour le revêtement stratifié.

5.1.2.2.3. Evolution de l'usure

L'usure des revêtements est évaluée par le calcul de l'Energie Spécifique d'Usure (ESU) qui représente la quantité d'énergie nécessaire pour user un volume de matière. La figure 88 représente l'évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact pour les deux dépôts monocouches et le multicouches.

La variation du volume usé en fonction de l'énergie dissipée, pour le revêtement multicouches, est linéaire et aucune rupture brutale de pente n'est observée, ne révélant pas de changement drastique du mode d'usure. Le calcul de l'énergie spécifique d'usure révèle la meilleure résistance à l'usure de CrN-CrSiN, avec une valeur de 290 kJ/mm^3, supérieure de près de 50% à celles des couches individuelles.



(a) **(b)**

figure 88 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) les valeurs d'ESU associées pour les revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et CrN-CrSiN.

L'architecture multicouches permet ainsi d'augmenter significativement les propriétés tribologiques des couches minces.

5.1.3. Mécanismes mis en jeu

Les résultats précédents montrent que la stratification des couches CrN et CrSiN permet de tirer bénéfice des caractéristiques propres de chacune de couches, c'est-à-dire, la haute résistance à l'usure de CrN d'une part, et la forte stabilité thermique de CrSiN d'autre part. Un effet de synergie est en outre obtenu grâce à l'architecture bidimensionnelle, puisque la durabilité consentie par l'édifice multicouches dépasse celle des couches considérées individuellement.

De manière à expliquer cet effet « nanocouche », nous nous intéressons à la stabilité thermique et à la résistance à la fissuration dans cette configuration.

5.1.3.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des revêtements est étudiée par l'intermédiaire d'une série de recuits de 600°C à 1000°C, sous atmosphère protectrice. Les échantillons sont ensuite analysés par diffraction des rayons X sous une incidence rasante de 1°. Les diffractogrammes obtenus sont présentés à la figure 89.

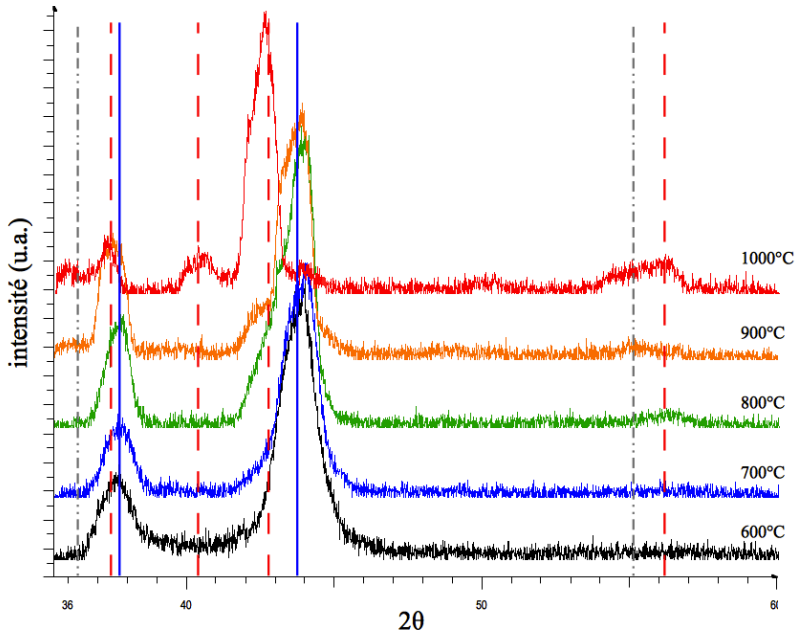


figure 89 : diffractogrammes enregistrés sous 1° d'incidence pour l'échantillon CrN-CrSiN recuit de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon. Les positions des pics indiqués sont issues des fiches JCPDS. Les pics sont référencés comme suit : en traits pleins, CrN-cfc (bleu) ; en tirets, β-Cr2N-hc (rouge) ; en traits mixtes tirets-pointillés, la phase σ-FeCr-hc (gris).

La structure du revêtement multicouches montre une grande stabilité. En effet, la première décomposition significative, qui correspond à la transformation de CrN en Cr_2N par diffusion externe de l'azote, n'intervient qu'à 900°C. A cette température, la quantité de CrN encore intact, est toujours importante. A 1000°C, la décomposition des grains CrN se poursuit au profit d'une plus grande part de phase β-Cr_2N. La phase σ-FeCr est également détectée à cette température, mais, contrairement à tous les revêtements étudiés jusqu'ici, elle est présente en très faible quantité.

La figure 90 permet d'illustrer les différents domaines de stabilité thermique des revêtements mis en jeu.

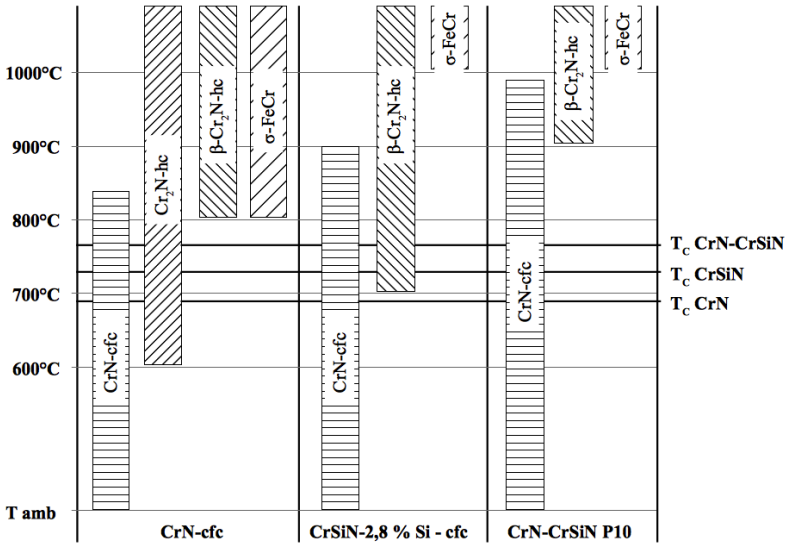


figure 90 : domaines de stabilité thermique des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches CrN-CrSiN.

La comparaison avec les monocouches illustre l'intérêt de la multiplication des interfaces. En effet, nous avons montré dans le chapitre précédent que la matrice amorphe, dans la structure nanocomposite, permettait d'accroître la résistance à l'oxydation en bloquant les mécanismes diffusionnels. De ce fait, la diffusion interne de l'oxygène et la diffusion externe de l'azote et du fer sont ralenties. La structure multicouches agit selon le même processus en profitant de l'effet barrière de diffusion des interfaces. Cette particularité est visible sur la réduction de la quantité de phase σ-FeCr en surface des échantillons, qui illustre que la diffusion du fer sur toute l'épaisseur du revêtement devient limitée.

Ainsi, la conjugaison de la structure nanocomposite et d'un nombre important d'interfaces, permet de préserver la durée de vie des phases initiales sur un domaine étendu de température et de limiter la diffusion interne d'oxygène comme déjà évoqué par Fukumoto et al. pour le système TiAlSiN-CrAlN [46].

5.1.3.2. Résistance à la fissuration

Afin d'évaluer l'effet de la stratification sur la résistance à la fissuration, un dépôt multicouches composé des films CrN et $CrSi_{5,0}N$, a été spécialement synthétisé. La figure 91 présente les courbes de force – allongement et la densité de fissures en fonction de la force appliquée pour chacun des films.

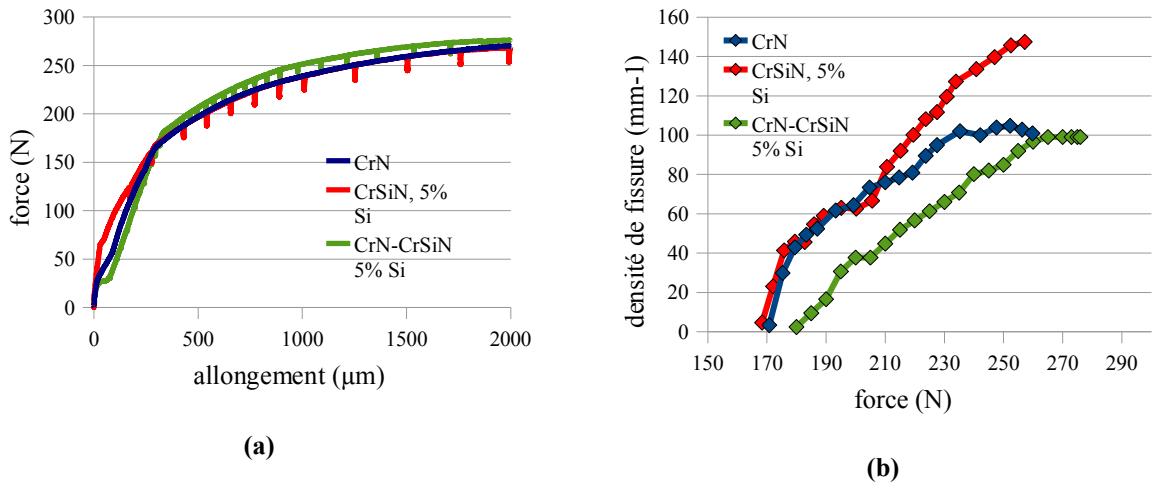


figure 91 : (a) courbes force - allongement des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 5,0 %) et du multicouches CrN-CrSiN ([Si] = 5,0 %) et (b) évolution de la densité de fissures en fonction de la force appliquée.

L'allure de la courbe force - allongement obtenue pour le revêtement multicouches suit la même évolution CrN et CrSiN (figure 91-a). Comme pour les monocouches, la courbe est composée des deux domaines au comportement élastique puis plastique. La rupture de pente, qui correspond à la transition entre ces deux domaines, est par contre augmentée de 10 Newtons.

L'évolution de la densité de fissures en fonction de la force appliquée (figure 91-b) démontre l'efficacité des interfaces pour limiter la fissuration. En effet, le retard observé sur la courbe force – allongement pour l'apparition de la première fissure est conservé pour tout l'essai. Ainsi, pour un même niveau de force, le revêtement multicouches est moins sujet à la fissuration. De plus, au palier de saturation, la densité de fissures est égale à environ 100 fissures / mm, soit 30 % de moins que pour le film nanocomposite.

La connaissance de la densité de fissures permet d'accéder à la valeur de τ^{max}, qui est calculée en utilisant le modèle de Kelly-Tyson. Ce paramètre, qui correspond à la contrainte de cisaillement interfacial, est obtenu par l'équation suivante :

$$\tau^{max} = \frac{3.h.d\,\sigma_{x-r}^{max}}{2}$$

avec : *h,* l'épaisseur du revêtement,

d, la densité de fissures,

σ_{x-r}^{max} , la contrainte de traction à l'apparition de la première fissure.

La contrainte de cisaillement interfacial τ^{max} vaut ainsi 2,0 GPa pour CrN-CrSiN, valeur à comparer avec celles calculées pour CrN (2,1 GPa) et CrSiN ([Si] = 5,0 %) (3,0 GPa). L'agencement en multicouches permet ainsi de ramener τ^{max} à un niveau modéré, équivalent à celui de CrN, synonyme d'une bonne de résistance à l'usure.

La résistance à la fracture n'est donc pas gouvernée par la phase la plus fragile qu'est CrSiN ([Si] = 5,0 %), mais par l'architecture multicouches qui permet de limiter considérablement l'endommagement du film.

5.1.4. Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons synthétisé et caractérisé un revêtement multicouches en vue d'étudier l'effet d'une architecture bidimensionnelle sur la durabilité des couches minces base CrN.

Le revêtement est composé d'une alternance de couches CrN et CrSiN ([Si] = 2,8 %), qui ont été caractérisées individuellement et, auxquelles le dépôt multicouches est comparé. La période est estimée, selon les vitesses d'évaporation des cibles, à environ 10 nm.

L'observation en coupe, par microscopie électronique à balayage, ne permet pas l'identification des différentes couches, qui ne présentent qu'une différence de composition de 2,8 % de silicium. Néanmoins, l'analyse cristallographique montre que la structure cubique à faces centrées du dépôt présente des valeurs de tailles de grains, de paramètres de maille et d'intensités des pics de diffraction qui sont intermédiaires à ceux obtenus pour CrN et CrSiN. Le diffractogramme de CrN-CrSiN résulterait ainsi de la contribution de chacune des strates. En termes de propriétés mécaniques, l'alternance des couches est bénéfique et permet d'augmenter la dureté et le module d'élasticité du revêtement.

L'étude de la résistance de la structure 2D vis-à-vis de l'oxydation indique également des caractéristiques améliorées traduites par une augmentation de l'énergie d'activation et une

diminution des cinétiques d'oxydation. Cette propriété est corrélée avec une stabilité thermique de la phase CrN, accrue par le biais des interfaces, capables de ralentir la diffusion des espèces.
De même, le comportement vis-à-vis de l'usure et du frottement est également amélioré par l'architecture multicouches. Les essais tribologiques montrent que le revêtement ne subit aucun perçage jusqu'à 20000 cycles. La valeur de l'énergie spécifique d'usure est en outre augmentée. De plus, le coefficient de frottement est diminué par la formation d'un 3ème corps continu en surface du plan en acier.
Sur le plan ténacité enfin, la multiplication des interfaces conduit à une meilleure résistance à la fissuration.

Pour conclure, l'architecture multicouches entre CrN et $CrSi_{2,8}N$ permet de tirer partie des meilleures caractéristiques de chacun des films :

- CrN contribue à ce comportement optimisé par ses propriétés mécaniques élevées,
- $CrSi_{2,8}N$ apporte pour sa part sa stabilité élevée propre à la structure nanocomposite.

L'alternance des couches permet de cumuler les propriétés intrinsèques de chaque couche et de les améliorer encore par effet de synergie.

5.2. Caractérisation des revêtements multicouches CrN-CrAlN

A l'instar du film CrN-CrSiN, le revêtement multicouches CrN-CrAlN est composé de l'alternance des couches CrN et $Cr_{0,46}Al_{0,54}N$. Pour ce matériau, nous avons étudié l'influence de la dimension de la période sur la durabilité des couches.

5.2.1. Caractérisation métallurgique

5.2.1.1. Morphologie

La figure 92 représente les coupes fractographiques des revêtements multicouches CrN-CrAlN pour la petite et la grande période. L'épaisseur totale des films est respectivement 1,5 µm et 2,6 µm. L'alternance des couches est clairement visible pour les deux périodes avec des interfaces très franches dénuées de tout défaut. Un tel rendu prouve l'efficacité du système de dépôt sur la maitrise de la périodicité.

La figure 92-b montre la présence d'un défaut de croissance au milieu de l'épaisseur du revêtement de petite période. L'architecture multicouches permet de « gommer » progressivement cette imperfection par l'empilement successif des couches supérieures, comme il l'avait déjà été montré sur des couches TiN-CrN [25]. De même, le caractère légèrement colonnaire qui était observé sur le revêtement CrAlN a disparu. Ces deux remarques illustrent l'importance des nombreuses interfaces, capables d'interrompre la croissance des grains et des défauts de croissance ([179], [180]).

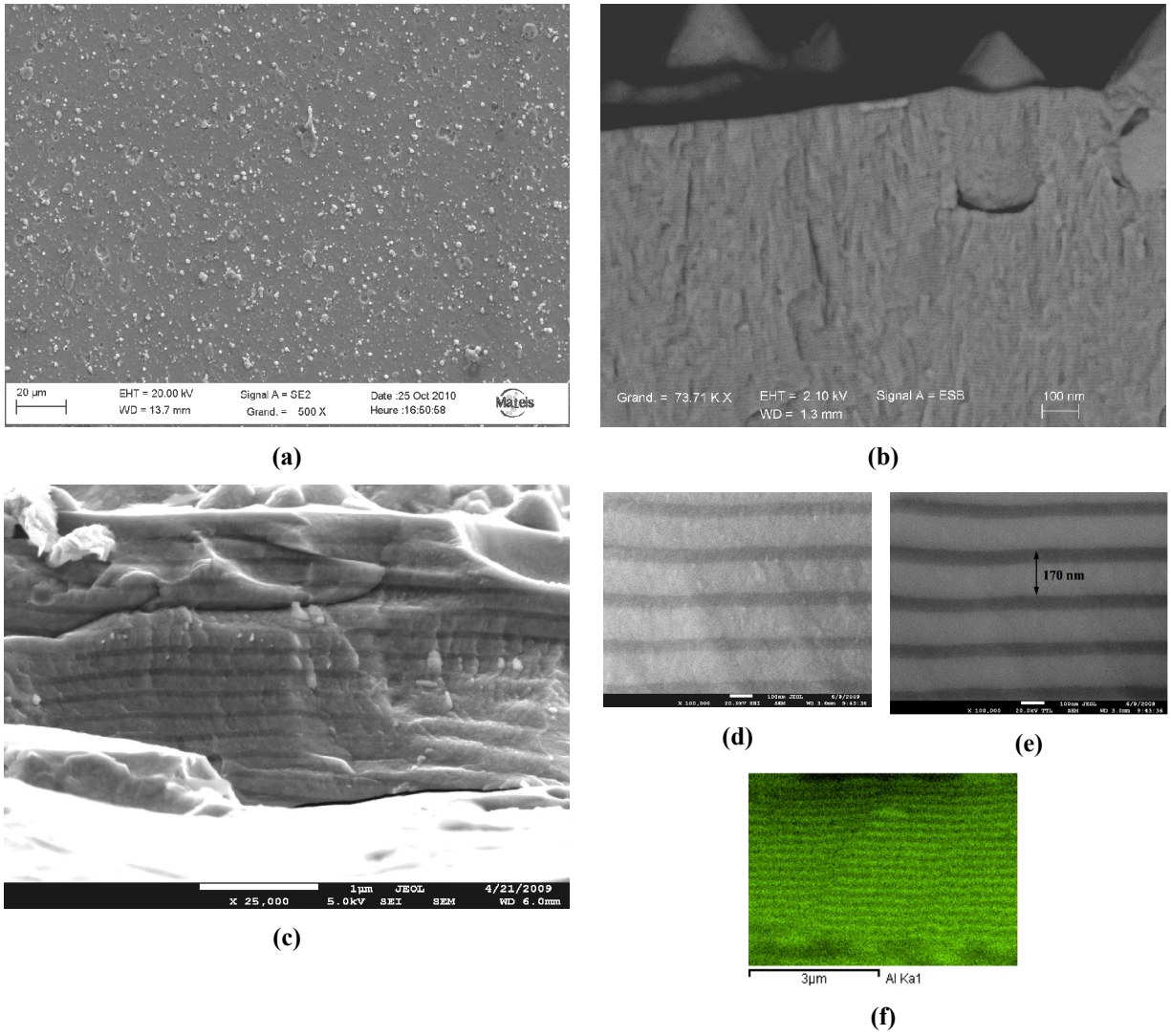


figure 92 : micrographies MEB des coupes fractographiques des revêtements multicouches CrN-CrAlN. (a) et (b) : CrN-CrAlN petite période (10 nm), (c) CrN-CrAlN grande période (170 nm), (d) : image en électrons secondaires (SE) du revêtement de grande période, (e) : image en électrons retrodiffusés (BSE) du revêtement de grande période, (f) : cartographie EDX de l'aluminium pour le revêtement de grande période.

D'après le signal collecté en électrons retrodiffusés et la cartographie EDX (figure 92-e et figure 92-f), il est possible d'affirmer que pour les deux périodes, la couche la plus claire correspond à CrN et la couche foncée à CrAlN. Selon la périodicité, le rapport des épaisseurs des couches intermédiaires n'est pas constant. Le revêtement de plus petite période est ainsi composé de strates CrN et CrAlN de 5 nm chacune. En ce qui concerne le deuxième dépôt, la période vaut 170 nm repartis entre une épaisseur de 120 nm pour CrN et 50 nm pour CrAlN.

5.2.1.2. Cristallographie

La figure 93 présente les diffractogrammes des dépôts CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN pour les deux périodes étudiées. Les films multicouches ont tous deux une structure cubique à faces centrées de type NaCl, correspondant à la fiche JCPDS 011-0065, utilisée pour l'indexation de CrN. Les orientations correspondent à celles du film CrN de référence.

Comme dans le cas du dépôt nano-multicouches CrN-CrSiN, le diffractogramme du revêtement de petite période semble intégrer la contribution des différentes couches. L'intensité, ainsi que la position angulaire des pics, sont intermédiaires à celles obtenues pour CrN et CrAlN seuls.

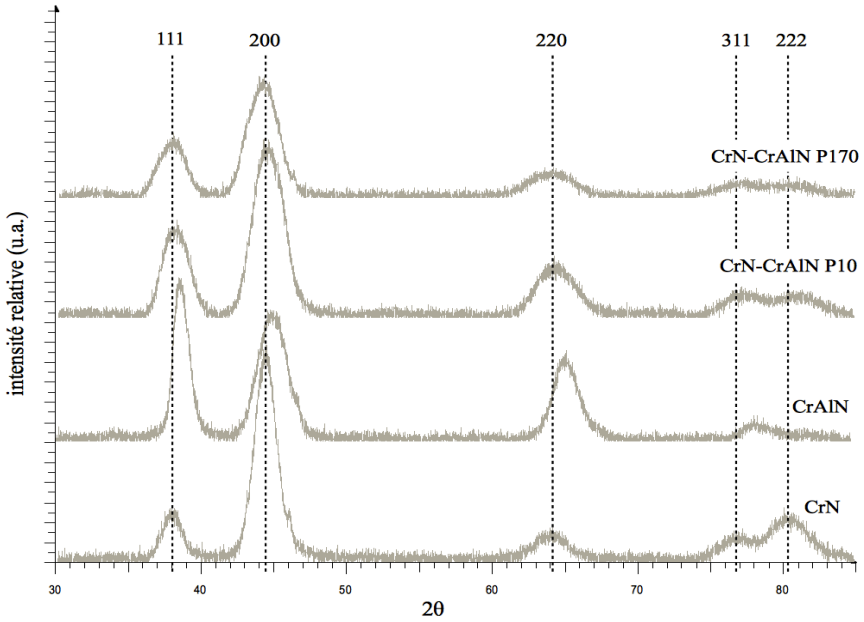


figure 93 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN (λ = 10 nm et λ = 170 nm).

Le revêtement de grande période révèle un structure cristallographique plus proche de CrN avec des positions angulaires, des pics de diffraction des plans (111), (200) et (220), similaires. Cette observation est cohérente avec l'épaisseur plus importante de la strate CrN (120 nm) comparée à CrAlN (50 nm). Cette strate majoritaire aura ainsi tendance à imposer sa structure cristallographique.

5.2.1.3. Propriétés mécaniques

La dureté et le module d'élasticité sont mesurés par nanoindentation tandis que les contraintes internes sont évaluées par la méthode de Stoney. Les valeurs obtenues après les différentes mesures sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : propriétés mécaniques des films CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN de périodes λ = 10 nm et λ = 170 nm.

	monocouches		multicouches CrN-CrAlN	
	CrN	**CrAlN**	**λ = 10 nm**	**λ = 170 nm**
dureté H (GPa)	21	29	26	22
module d'Young E* (GPa)	342	490	367	340
H/E*	0,06	0,06	0,07	0,06
contrainte interne (GPa)	-1,0	-0,7	-0,6	-0,5

Pour les deux périodes étudiées, l'alternance des couches permet d'obtenir des valeurs de dureté intermédiaires entre celles de CrN et de CrAlN. Dans chaque cas, l'évolution de la dureté correspond à la loi des mélanges. Ainsi, la contribution de chaque strate varie en fonction de sa fraction volumique. La dureté totale est donnée par l'équation suivante :

$$H_T = H_A \frac{l_A}{\lambda} + H_B \frac{l_B}{\lambda}$$

avec : $H_{A,\,B,\,T}$, la dureté de la strate A ou B et la dureté totale,

$l_{A,\,B}$, l'épaisseur de la strate A ou B,

λ, la période.

Contrairement au dépôt multicouches CrN-CrSiN, l'alternance de film CrN et CrAlN ne conduit pas à un effet de synergie sur les valeurs de H et E*. La plus petite périodicité permet néanmoins d'obtenir une dureté de 26 GPa. Le revêtement de grande période ne montre, quant à lui, aucune amélioration en ce qui concerne la dureté ou le module d'élasticité. Les valeurs demeurent néanmoins aussi élevées que pour CrN. Par contre, le niveau de contrainte interne est diminué de moitié.

5.2.2. Durabilité des revêtements

5.2.2.1. Comportement vis-à-vis de l'oxydation

5.2.2.1.1. Evolution des paramètres thermodynamiques

La résistance à l'oxydation des revêtements est étudiée par l'intermédiaire d'analyses thermogravimétriques (ATG) en mode isotherme (de 750°C à 850°C), et en mode dynamique (jusqu'à 1100°C).

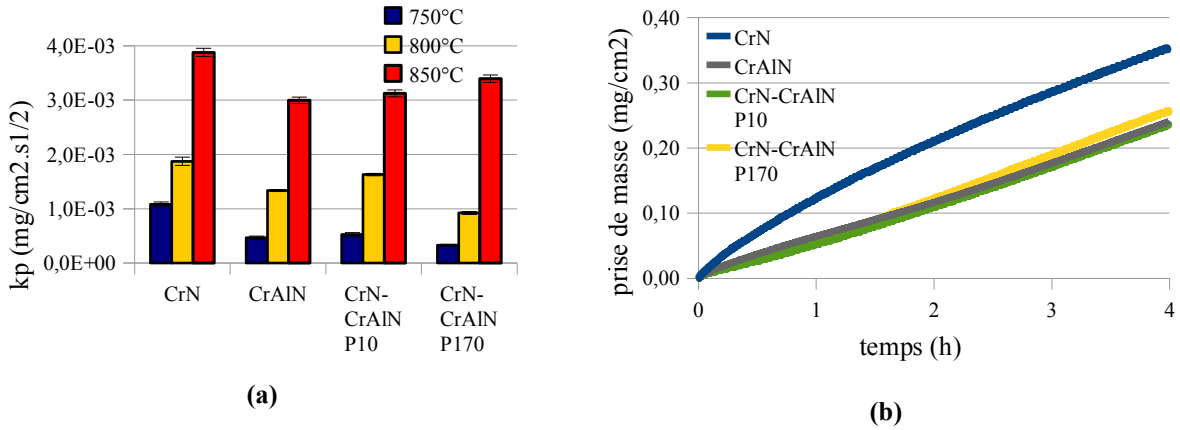


figure 94 : (a) évolution des constantes cinétiques k_p entre 750°C et 850°C pour CrN, CrAlN et CrN-CrAlN (λ = 10 nm et λ = 170 nm) et (b) évolution de la prise de masse en fonction du temps à 850°C pendant 4 heures pour les mêmes films.

L'alternance des couches CrN et CrAlN de grande période permet de diminuer les cinétiques de réaction à 750°C et 800°C (figure 94-a). En ce qui concerne le dépôt de petite période, la stratification n'amène aucune valeur ajoutée. Les valeurs de k_p sont comparables à celles calculées pour CrAlN seul, dont l'oxydation constitue donc vraisemblablement l'étape limitante.

A 850°C, les constantes cinétiques augmentent et atteignent des valeurs intermédiaires entre celles de CrN et de CrAlN. La cause de l'augmentation de la valeur de k_p est suggérée par l'allure des courbes de prise de masse en fonction du temps (figure 94-b) qui présentent des reprises de masse synonymes de la fissuration de la couche d'oxyde en croissance.

L'évolution des constantes cinétiques permet de calculer les valeurs d'énergie d'activation pour chaque revêtement (figure 95-a).

Comme évoqué pour l'évolution des constantes cinétiques, la dimension de la période semble constituer un paramètre crucial. En effet, l'échantillon de petite période (λ = 10 nm) ne montre pas de réelle amélioration de son énergie d'activation, qui reste tout de même élevée et comparable à celle de CrAlN. En ce qui concerne le revêtement de 170 nm de période, l'énergie d'activation E_a est augmentée de 20 % par rapport à CrAlN et 55 % en comparaison à CrN.

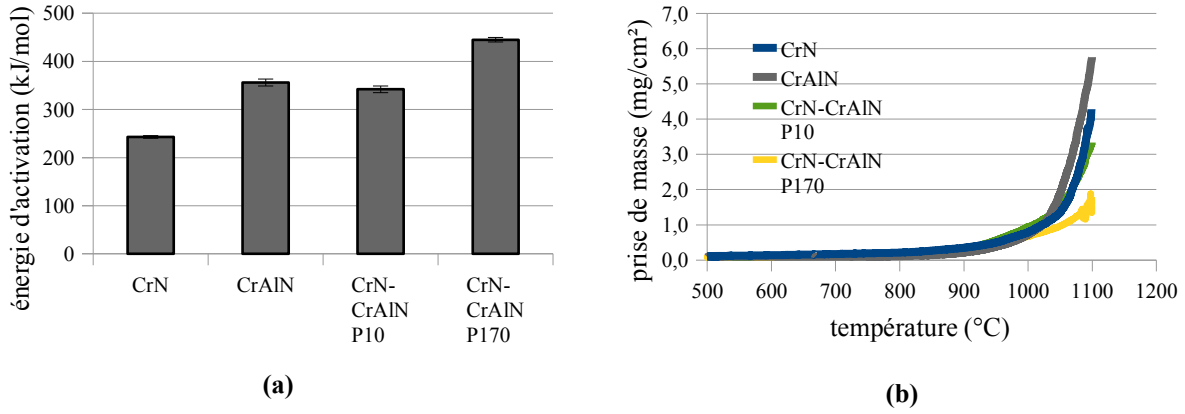


figure 95 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la microstructure des couches et (b) variation de la prise de masse en mode dynamique (1°C/min).

Le même effet bénéfique est observé sur la prise de masse finale des essais en mode dynamique (figure 95-a). En effet, si la température critique d'oxydation des multicouches ($T_{c\ \lambda 10}$ = 753°C et $T_{c\ \lambda 170}$ = 760°C) est inférieure à celle de CrAlN ($T_{c\ CrAlN}$ = 820°C), la prise de masse en fin d'essai est sensiblement réduite dans le cas de l'utilisation d'une grande période. En comparaison avec CrAlN, qui a une prise de masse finale d'environ 6 mg/cm^2, la prise de masse finale du multicouches CrN-CrAlN (λ =170) n'excède pas 2 mg/cm^2.

D'après ces observations, il semble qu'une période de « grande dimension » ait un effet bénéfique plus important sur la résistance à l'oxydation qu'une « petite période ».

5.2.2.1.2. Morphologie des revêtements après oxydation

La figure 96 représente une coupe fractographique du revêtement multicouches (λ = 170 nm), après oxydation pendant 4 heures à 850°C.

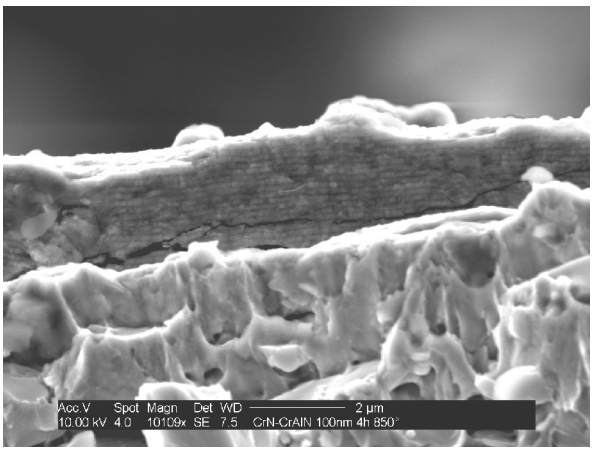


figure 96 : micrographie obtenue par MEB d'une coupe fractographique du revêtement CrN-CrAlN (λ = 170 nm), oxydé pendant 4 h à 850°C.

La structure multicouches est encore présente après ce traitement à haute température, ce qui prouve son excellence stabilité thermique. Les interfaces sont toujours franches et aucun phénomène de diffusion entre les strates ne semble survenir. De plus, l'architecture alternée permet de limiter l'oxydation aux premières couches de surface. Une fissure est présente au-dessus de l'interface substrat – revêtement. Cette décohésion illustre le phénomène de déviation des fissures, favorisée par la structure multicouches [47]. La fissure se propage parallèlement en suivant les interfaces. Il est cependant probable que l'origine de la rupture du film provienne de la méthode fractographique employée pour réaliser la coupe.

5.2.2.2. Stabilité thermique

La stabilité thermique du revêtement CrN-CrAlN (λ = 170 nm) est étudiée par l'intermédiaire d'une série de recuits sous atmosphère protectrice de 600°C à 1000°C pendant 1 heure. Les diffractogrammes enregistrés sous une incidence de 1° sont présentés figure 97.

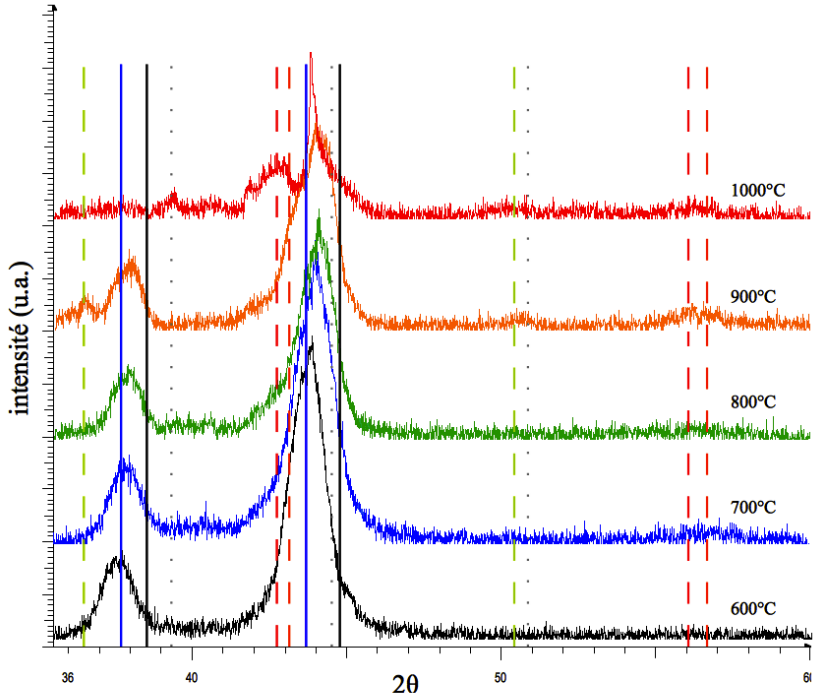


figure 97 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) de l'échantillon CrN-CrAlN (λ = 100 nm) recuit de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon. Les positions des pics indiqués sont issues des fiches JCPDS. Les pics sont référencés comme suit : en traits pleins, CrN-cfc (bleu) et AlN-cfc (noir) ; en tirets, β-Cr_2N-hc (rouge), Cr_2N-hc (orange) et AlN-hc (vert) ; en traits pointillés, Cr_2O_3 (gris).

La stabilité thermique de la structure multicouches évoquée précédemment est confirmée ici. En effet, sur la plage thermique 600°C - 900°C, aucune décomposition significative n'est observée. Des modifications microstructurales interviennent cependant. Les pics relatifs aux plans (111) et (200), sont déplacés de façon continue vers les valeurs élevées de 2θ, jusqu'à une position intermédiaire entre le pics théoriques de CrN et AlN. Ce décalage peut être expliqué par la démixtion progressive de la solution solide CrAlN en CrN-cfc et AlN-cfc, comme nous l'avions évoqué à la section 4.3.3. Kim et al. [177] observent un mécanisme similaire pour des dépôts CrN/CrAlN de période nanométrique. Les auteurs attribuent ce déplacement des pics à la formation de *sous-couches localement mélangées*. A 900°C, le premier départ d'azote est observé

et s'accompagne de l'apparition d'une faible quantité de phases β-Cr_2N-hc et Cr_2N-hc. C'est également à cette température qu'intervient la transformation cristallographique de AlN cubique à faces centrées en AlN hexagonal compact. A 1000°C, les phases CrN-cfc et AlN-cfc sont encore détectées. Néanmoins, le revêtement est essentiellement composé d'un mélange Cr_2N, β-Cr_2N et d'une faible quantité de AlN-hc et d'oxyde Cr_2O_3. Pour ce dépôt, la phase σ-FeCr n'est pas détectée, ce qui prouve une fois de plus l'efficacité des interfaces sur le blocage des mécanismes diffusionnels.

Les domaines de stabilité des différentes phases sont résumés sur figure 98.

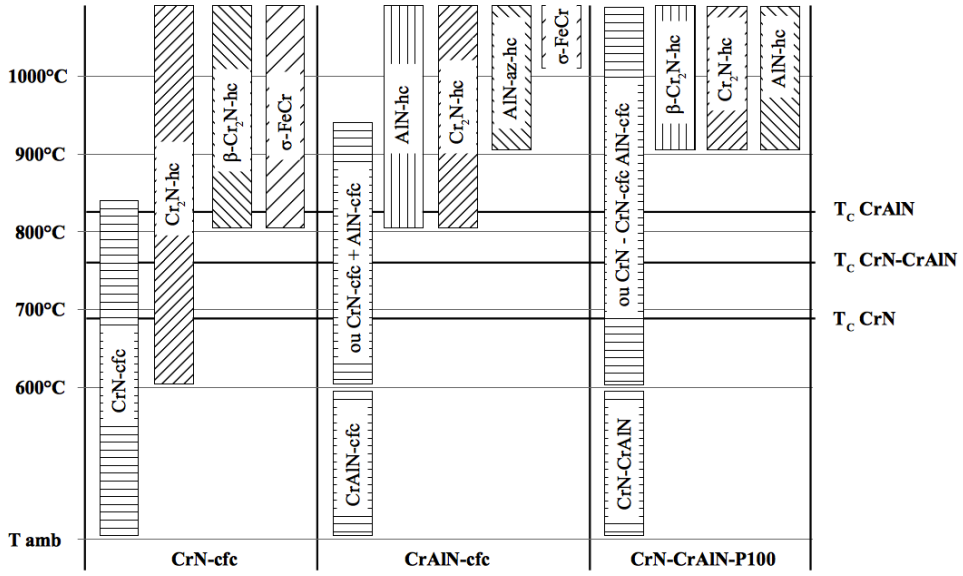


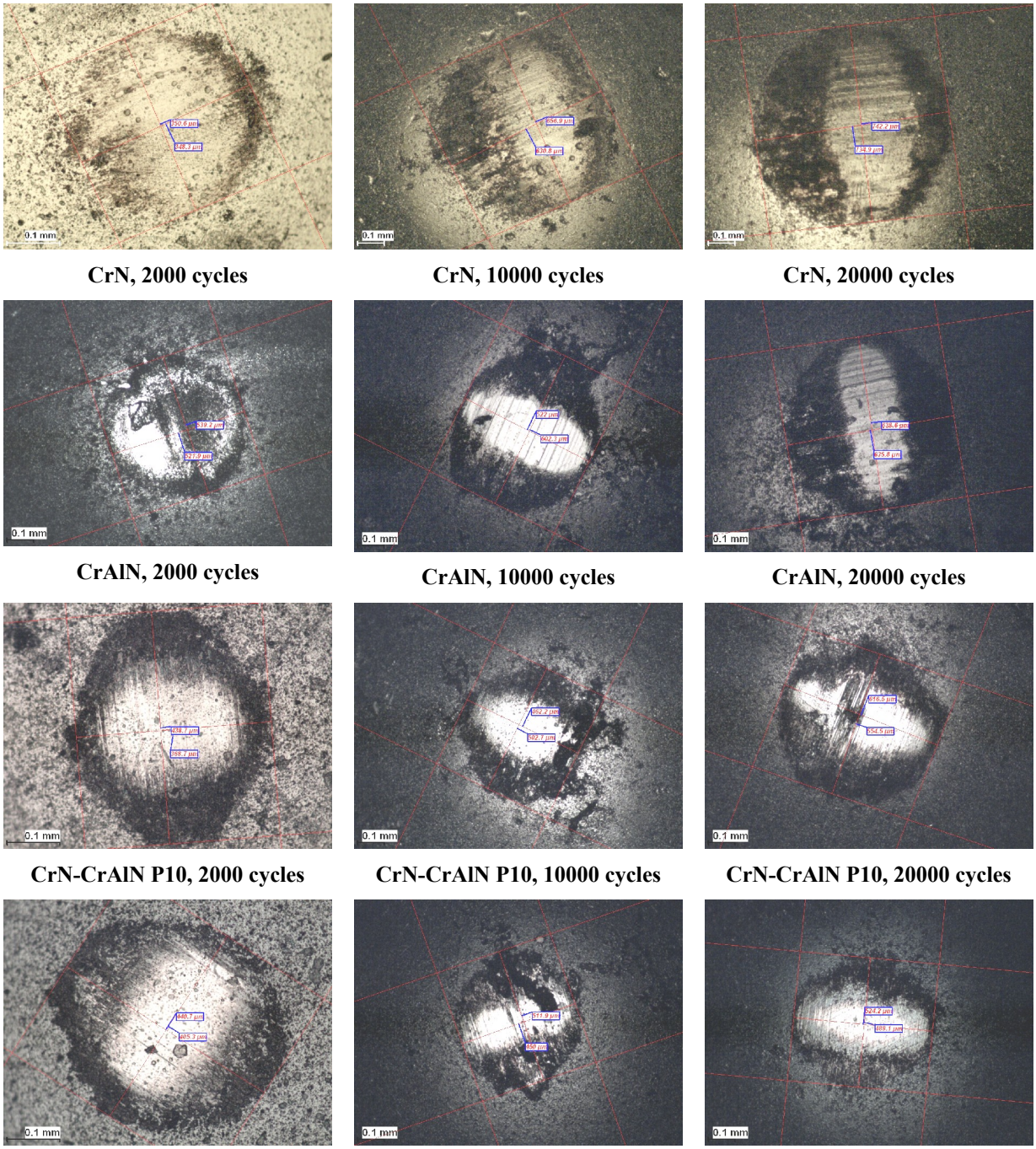
figure 98 : domaines de stabilité thermique des phases issues de la décomposition des revêtements CrN, CrAlN et CrN-CrAlN λ = 100 nm entre 600°C et 1000°C.

La comparaison des domaines de stabilité thermique du multicouches avec ceux des couches individuelles met en exergue l'intérêt de la multiplication des interfaces. Comme dans le cas du revêtement multicouches CrN-CrSiN, les interfaces du dépôt stratifié jouent le rôle de barrières de diffusion. En outre, l'effet barrière est couplé à la stabilité thermique propre à CrAlN, que nous attribuons à la stabilité des liaisons Al-N et à la démixtion CrN-AlN. L'architecture multicouches permet donc de combiner tous ces atouts.

5.2.2.3. Comportement tribologique

5.2.2.3.1. Morphologie des traces d'usure

Les traces d'usures obtenues après 2000, 10000 et 20000 cycles sont présentées sur la figure 99.



CrN, 2000 cycles | **CrN, 10000 cycles** | **CrN, 20000 cycles**

CrAlN, 2000 cycles | **CrAlN, 10000 cycles** | **CrAlN, 20000 cycles**

CrN-CrAlN P10, 2000 cycles | **CrN-CrAlN P10, 10000 cycles** | **CrN-CrAlN P10, 20000 cycles**

CrN-CrAlN P100, 2000 cycles | **CrN-CrAlN P100, 10000 cycles** | **CrN-CrAlN P100, 20000 cycles**

figure 99 : clichés optiques des faciès d'usure des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN de périodes λ = 10 et λ = 170 nm.

Comme les films CrN et CrAlN, les revêtements multicouches résistent bien à l'usure lors des essais tribologiques. Quelle que soit la période, aucun phénomène de délamination ou d'écaillage n'est observé et les traces d'usure sont uniformes. Le revêtement de petite période semble cependant moins bien résister à l'essai d'endurance. En effet, après 20000 cycles, une rayure profonde apparaît en surface de la bille, signe précurseur du perçage des films.
L'effet de l'architecture se ressent en outre sur la dimension de la trace d'usure après 20000 cycles qui est significativement plus petite pour les deux multicouches.

5.2.2.3.2. Evolution du coefficient de frottement

La variation du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles, pour chacun des revêtements, est représenté sur la figure 100.

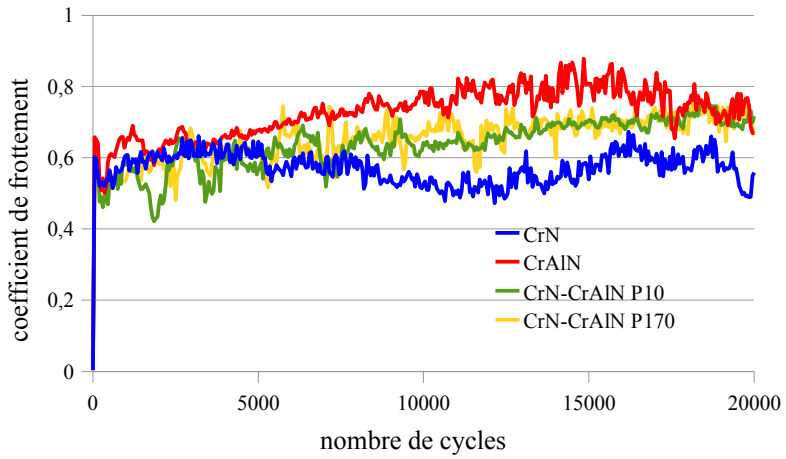


figure 100 : évolution du coefficient de frottement des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN (λ = 10 et 170 nm).

D'après l'allure des courbes, la dimension de la période n'influe pas sur les propriétés vis-à-vis du frottement. Pour les deux revêtements multicouches, le coefficient de frottement augmente suivant la même tendance que CrAlN. La valeur moyenne de μ est par contre plus faible, et se situe autour de 0,7. Ce comportement intermédiaire entre CrN et CrAlN pourrait être expliqué par la contribution de chaque couche sur le frottement. En effet, le dépôt étant réalisé sur la bille, la trace résultant de l'usure progressive du dépôt est composée de disques concentriques, correspondant à chacun des films. Le mécanisme est illustré par la figure 101.

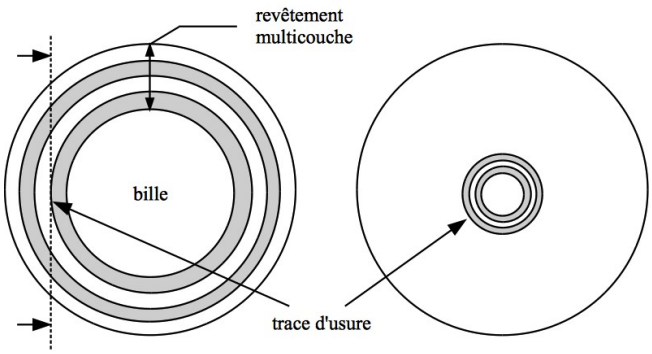


figure 101 : illustration schématique de la contribution de chaque strate sur le frottement d'un revêtement multicouches.

Les deux strates peuvent alors imposer leur propres caractéristiques. Le coefficient de frottement rend compte de la contribution respective de chaque couche.

5.2.2.3.3. Evolution de l'usure

La variation du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact, pour tous les essais et les différents films, est représentée sur la figure 102.

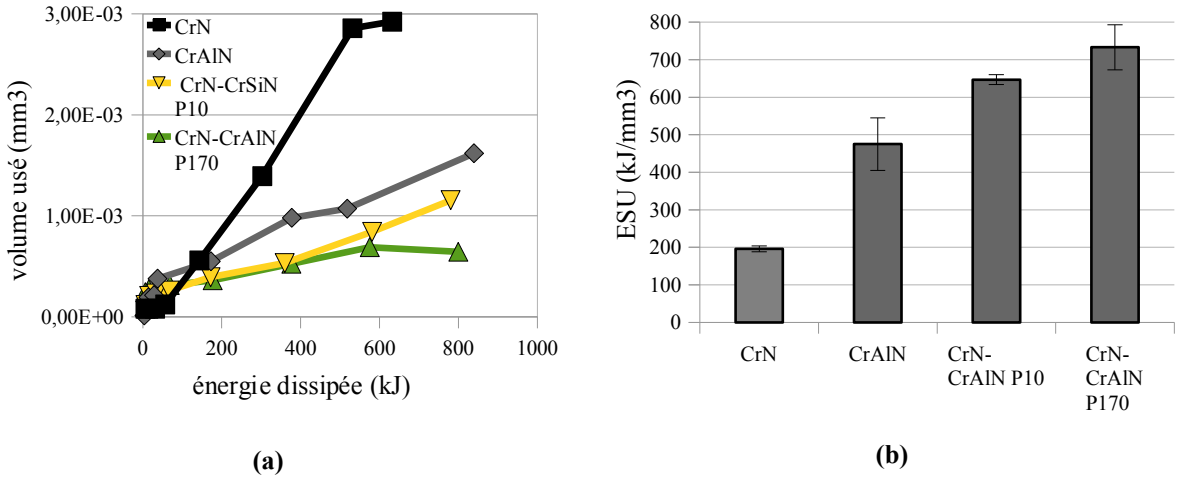


figure 102 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) valeurs d'énergie spécifique d'usure associées (b) pour les revêtements CrN, CrAlN et les multicouches CrN-CrAlN de période λ = 10 et λ = 170 nm.

Comme nous l'avions suggéré précédemment, les deux dépôts multicouches ont une très bonne résistance à l'usure. En effet, comme le montre la figure 102-a, la variation du volume usé en

fonction de l'énergie dissipée est linéaire, et les volumes usés sont considérablement réduits par rapport à CrN, et réduit de moitié par rapport à CrAlN. L'énergie dissipée dans le contact pour les différents nombres de cycles est, quant à elle, de l'ordre de grandeur de CrAlN. Les pentes des deux droites s'en trouvent ainsi diminuées, engendrant des valeurs d'énergies spécifiques d'usure supérieures. La comparaison des ESU, qui sont reportées sur la figure 102-b, permet d'estimer l'amélioration due à la stratification du revêtement. Le revêtement CrN-CrAlN de période de 170 nm induit la résistance à l'usure optimale. La valeur de l'ESU atteint 730 kJ/mm^3, soit une amélioration de plus de 300 % par rapport à CrN, et 50 % par rapport à CrAlN. La comparaison avec CrN est pertinente, car ce dépôt a les mêmes valeurs de dureté et d'élasticité que le multicouches. Dans le cas tribologique considéré, ces deux paramètres mécaniques semblent être secondaires, lorsque la microstructure et la stabilité thermique de l'édifice sont à mettre, selon nous, au premier plan.

5.2.3. Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons étudié l'effet d'une architecture multicouches sur la durabilité de couches minces synthétisées par évaporation par arc cathodique. Les revêtements multicouches sont composés de l'alternance des films CrN et $Cr_{0,46}Al_{0,54}N$ suivant deux périodes (λ = 10 nm et λ = 170 nm).

L'analyse cristallographique montre que les deux films sont cristallisés en un réseau cubique à faces centrées. Le diffractogramme relatif au dépôt de petite période intègre la contribution de chaque strate. L'intensité, ainsi que la position angulaire des pics, sont intermédiaires à celles obtenues pour CrN et CrAlN seuls. Le dépôt de plus grande période montre, quant à lui, un caractère plus proche de CrN. Du point de vue des paramètres mécaniques, l'alternance des couches n'induit pas d'effet synergique sur la dureté. La valeur de *H* suit une loi des mélanges, la dureté totale du dépôt dépend donc des propriétés individuelles des strates, et de leurs épaisseurs respectives.

L'étude de la résistance à l'oxydation met en évidence une différence de comportement selon la période considérée. Le revêtement de période 10 nm ne montre pas d'amélioration en comparaison à CrAlN. Par contre, le dépôt de 170 nm de période, permet d'augmenter la valeur de l'énergie d'activation de près de 50 % par rapport à CrN et de 30 % par rapport à CrAlN.

L'excellente résistance à l'oxydation du film CrN-CrAlN est corrélée à la stabilité thermique de la structure multicouches, couplée au mécanisme de démixtion de CrAlN.

Les propriétés tribologiques sont également significativement améliorées par l'architecture multicouches. Les essais tribologiques ne montrent aucun phénomène de délamination jusqu'à 20000 cycles pour les deux revêtements. Le coefficient de frottement a une valeur intermédiaire entre CrN et CrAlN, qui est due à la contribution de chaque couche. En effet, l'usure du revêtement déposé sur une surface sphérique (bille), aboutit à la formation d'une calotte. La surface plane de la trace d'usure est ainsi composée d'une alternance de disques concentriques contenant chaque strate. Pour les deux périodes étudiées, la valeur de l'énergie spécifique d'usure est augmentée. Comme dans le cas de l'oxydation, le multicouches de plus grande période conduit à une meilleure résistance à l'usure. Pour ce dépôt, l'ESU est augmenté de 300 % par rapport à CrN et de 50 % par rapport à CrAlN.

Finalement, l'architecture multicouches entre CrN et CrAlN permet d'obtenir un revêtement aux propriétés mécaniques satisfaisantes, mais bénéficiant d'une excellente durabilité.

Ce revêtement illustre l'intérêt majeur des propriétés de stabilité structurale et de résistance à l'oxydation, sur le comportement tribologique des couches minces. Les propriétés purement mécaniques, comme la dureté ou le module d'élasticité, ne seraient donc pas systématiquement prépondérantes.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé et caractérisé des revêtements base nitrure de chrome réalisés, par évaporation par arc cathodique. L'élaboration des couches a été réalisée selon un protocole optimisé, invariable selon la nature du revêtement formé : une température de 350°C, sous une polarisation de -100 V et une pression d'azote de 1 Pa, en utilisant des cibles de chrome pur pour CrN, Al/Cr pour CrAlN et Cr/Cr_3Si pour $CrSi_xN$. A travers les dépôts CrAlN et $CrSi_xN$, nous avons étudié l'influence de l'addition d'aluminium et de silicium à CrN. L'association des films précédents au sein de revêtements multicouches, CrN-CrSiN et CrN-CrAlN a également permis d'évaluer les effets d'une architecture alternée.

L'objectif de ce travail était de comprendre, sur un plan fonctionnel, l'intérêt de structurer des films minces durs à une échelle nanométrique. D'une manière systématique, l'approche développée a mis l'accent sur la corrélation entre structure du film et comportement fonctionnel. Dans un souci de compréhension d'ordre mécanistique, nous avons parfois eu recours à des moyens de caractérisation *in situ*, permettant d'appréhender en temps réel, le scénario de l'endommagement. Les deux principales propriétés étudiées plus spécifiquement dans ce travail de thèse sont l'usure d'une part, et l'oxydation haute température d'autre part, soit les modes de dégradation majeurs auxquels les outils de coupe utilisés en conditions sévères sont soumis.

Du point de vue de l'élaboration, l'évaporation par arc cathodique a donné lieu à des revêtements de très bonne qualité. Tous les films sont adhérents, montrent une microstructure dense et compacte, et présentent une interface film / substrat franche. L'épaisseur des différents dépôts varie de 1,5 à 3 microns. Les défauts de croissance inhérents au procédé de dépôt (droplets et pores notamment), sont présents sur l'ensemble des films, sans que le taux de recouvrement ne soit significativement affecté.

Tous les revêtements ont une structure cristallographique identique, reflet de celle du nitrure de chrome. En effet, quel que soit l'élément d'addition (Al ou Si) ou la microstructure (monocouche, nanocomposite ou multicouches), les dépôts admettent dans leur intégralité une structure cubique

à faces centrées de type NaCl, relative à CrN. La maille CrN initiale est plus ou moins mise en compression en fonction de l'élément d'addition et de sa concentration.

CrN est le revêtement de référence de ce travail. La synthèse par PVD aboutit à un composé stœchiométrique, déjà nanostructuré, puisque constitué de grains d'une dimension de 30 à 40 nm. Le paramètre de maille est calculé par la méthode de Rietveld et vaut 4,145 Å, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature. Ce film binaire présente de bonnes caractéristiques mécaniques avec une dureté de 21 GPa et un module d'Young réduit de 342 GPa. De même, la résistance à l'oxydation et à l'usure, quantifiée respectivement par l'énergie d'activation E_a et l'énergie spécifique d'usure *ESU*, sont assez élevées par rapport aux revêtements base TiN, et valent respectivement 243 kJ/mol et 196 kJ/mm^3. L'étude comparée de la stabilité thermique de la structure en atmosphère neutre et oxydante, a permis de montrer que l'oxydation était initiée par un départ d'azote promoteur de Cr_2N. L'étude tribologique basée en particulier sur des essais d'endurance, révèle un revêtement non percé, y compris pour une sollicitation très sévère de 20000 cycles.

L'addition d'aluminium au film de référence a conduit à la synthèse d'un composé $Cr_{0,46}Al_{0,54}N$ avec une dimension de grain comprise entre 10 et 20 nm. Le dépôt admet un caractère légèrement colonnaire avec une croissance préférentielle des plans selon la direction (111). La maille, qui est fortement distordue par le mécanisme de substitution des atomes de chrome par les atomes d'aluminium, a un paramètre de 4,045 Å. Ces contraintes dimensionnelles induites par l'aluminium permettent en outre d'augmenter significativement la dureté et le module d'élasticité qui sont respectivement égaux à 29 GPa et 490 GPa.

La résistance à l'oxydation est améliorée par l'aluminium. Cette remarque est illustrée par des cinétiques ralenties et un début d'oxydation retardée de plus de 120°C. L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation est ainsi augmentée jusqu'à 356 kJ/mol. Ce caractère protecteur plus efficace est expliqué par la plus forte stabilité thermodynamique des liaisons Al-N, ainsi qu'à la démixtion de la solution solide initiale CrAlN en un système matrice protectrice - grain. La matrice jouerait alors le rôle de barrière de diffusion et permettrait de limiter la décomposition de CrN en Cr_2N, la formation de ce dernier nitrure étant les prémices à l'oxydation.

La résistance à l'usure est également améliorée par l'aluminium. Comme pour CrN, le film ne subit aucun perçage durant les essais tribologiques et l'énergie spécifique d'usure est augmentée jusqu'à 475 kJ/mm^3. Paradoxalement, le coefficient de frottement est plus élevé (0,8) pour les

nombres de cycles supérieurs à 5000. Nous avons montré que le phénomène de démixtion observé lors de recuits sous vide intervient également au cours des essais tribologiques pourtant conduits à température ambiante. Un modèle d'usure est proposé mettant en œuvre la démixtion. Celle-ci engendre un système binaire matrice ductile - grains durs qui s'est avéré bénéfique du point de vue tribologique.

L'effet de l'addition de silicium a été étudié pour des concentrations de 0,6 % à 10,8 %. Selon la concentration, deux types de structure sont obtenus. Pour des concentrations inférieures à 2 %, le silicium est assimilé sous forme de solution solide de substitution. Pour les taux supérieurs, une structure biphasée est obtenue. Cette nouvelle structure est composée de grains nanométriques CrSiN enrobés dans une matrice amorphe CrSiN dont la concentration en silicium est plus élevée. Le passage de la solution solide à la structure nanocomposite s'accompagne d'une forte diminution de la taille des grains, d'environ 20 nm à 3 nm. Le suivi de l'évolution du paramètre de maille pour les différentes concentrations en silicium montre deux tendances opposées. La diminution de a_0 jusqu'à 2 % de silicium est attribuée à l'apparition de la solution solide de substitution Cr(Si)N. L'augmentation, aux concentrations supérieures, serait attribuée à la formation progressive de la matrice amorphe qui "drainerait" le silicium des grains. Quelle que soit la quantité de silicium introduite, les propriétés mécaniques des films sont maintenues à un niveau élevé, comparables à celui de CrN.

Le caractère protecteur des films vis-à-vis de l'oxydation est continûment amélioré par l'addition de silicium. La transition structurale depuis la solution solide vers la structure nanocomposite s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'activation E_a d'un facteur deux. L'énergie d'activation maximale est atteinte pour le revêtement contenant 10,8 % de silicium, elle vaut alors 470 kJ/mol. Nous avons attribué ces excellentes propriétés à la protection des grains qu'offre la matrice amorphe vis-à-vis de la diffusion interne de l'oxygène mais aussi de la diffusion externe de l'azote. Cette barrière de diffusion stabilise la structure sur une large gamme de températures et limite le grossissement des grains.

L'augmentation de la quantité de silicium revêt par contre un caractère préjudiciable pour le comportement de la surface face au frottement. En effet, les essais d'endurance mettent en évidence un endommagement précoce du revêtement pour les plus fortes concentrations. Les caractéristiques mécaniques des films, ainsi que leurs propriétés de glissement étant constantes en fonction de la concentration en silicium, un mécanisme de dégradation autre a été proposé,

basé en l'occurrence sur la dynamique de fissuration du revêtement. Pour ce faire, un essai de traction *in situ* a été réalisé au sein de la chambre du MEB, donnant accès, en temps réel, à des informations locales de la surface. La présence d'une part trop importante de matrice amorphe, au caractère fragile, favoriserait la formation et la propagation des fissures. Ce comportement à la rupture de film serait à l'origine de la dégradation prématurée des couches $CrSi_xN$ de structure nanocomposite.

Les caractéristiques d'une architecture nanostratifiée ont été étudiées en associant les films CrN et CrSiN d'une part, et CrN et CrAlN d'autre part. Pour ce dernier revêtement, l'effet de la dimension de la période a en outre été considéré. Le revêtement CrN-CrSiN est composé d'une alternance de strates CrN et CrSiN ([Si] = 2,8 %). Cette microstructure alternée n'a cependant pas pu être observée par microscopie électronique. La période a donc été estimée en fonction des vitesses respectives d'évaporation des cibles, et elle vaudrait environ 10 nm. Les revêtements CrN-CrAlN sont formés d'une alternance de films CrN et CrAlN suivant deux périodes, λ = 10 nm et λ = 170 nm.

Les deux revêtements multicouches de petite période attestent d'une cristallographie relative à la contribution des deux types de strates. Le dépôt CrN-CrAlN de grande période montre, quant à lui, un caractère cristallographique plus proche de CrN, dont l'épaisseur est plus importante.

En termes de propriétés mécaniques, les deux systèmes multicouches ont des comportements totalement différents. En effet, pour le revêtement CrN-CrSiN, l'alternance des couches induit un durcissement marqué (31 GPa) couplé à un module d'élasticité accru (407 GPa). Ces valeurs, qui sont supérieures à celles des couches individuelles, témoignent d'un effet synergique dû à la nanostratification. Pour les deux revêtements CrN-CrAlN en revanche, les propriétés mécaniques répondent à la loi des mélanges. Les caractéristiques globales du dépôt dépendent donc des propriétés individuelles des strates, et de leurs épaisseurs respectives.

L'étude de la résistance de la structure 2D base silicium vis-à-vis de l'oxydation montre des caractéristiques améliorées, qui se traduisent par l'augmentation de l'énergie d'activation et la diminution de la cinétique. L'alternance entre CrN et CrSiN permet d'améliorer la résistance à l'oxydation de 40 % par rapport à CrN et 25 % par rapport à CrSiN. De même, la nanostratification sur une période de 170 nm augmente la résistance à l'oxydation de 50 % par rapport à CrN et 30 % par rapport à CrAlN. L'excellente résistance à l'oxydation de ces revêtements est corrélée à la stabilité thermique de la structure multicouches, couplée au

mécanisme de démixtion de CrAlN pour le film multicouches base Al. En ce qui concerne CrN-CrAlN (λ = 10 nm), la stratification n'apporte pas un gain fonctionnel notable.
L'architecture multicouches est systématiquement bénéfique sur le comportement tribologique et aucun revêtement ne montre de signes précurseurs de perçage après 20000 cycles. Pour le dépôt CrN-CrSiN, la valeur de l'énergie spécifique d'usure est augmentée d'environ 50 % par rapport aux films pris individuellement, et le coefficient de frottement est réduit. De même, pour les deux revêtements CrN-CrAlN, la valeur de l'énergie spécifique d'usure est augmentée. Pour la plus grande période, le gain par rapport à CrAlN seul est de 50 %, et il atteint 300 % en comparaison à CrN. Le film de plus petite période est également sujet à une forte amélioration.
Enfin, nous avons montré que la structure alternée entre CrN et CrSiN favorisait un meilleur comportement à la rupture du revêtement en réduisant la propension à la formation des fissures, que nous attribuons à un abaissement de la contrainte de cisaillement interfacial.

La comparaison des deux revêtements multicouches permet de rendre compte de l'importance des caractéristiques utilisées pour évaluer la résistance à l'usure. Dans le cas du film CrN-CrSiN, l'effet de synergie aboutit à un dépôt plus dur que la meilleure des deux strates et également plus résistant à l'usure. Au contraire, la dureté du revêtement CrN-CrAlN est régie par la loi des mélanges. Le dépôt multicouches atteste ainsi de propriétés mécaniques intermédiaires à ses constituants. Néanmoins, la résistance à l'usure de ce dépôt est beaucoup plus élevée que celle des films pris indépendamment. Ces observations antagonistes illustrent la difficulté de la modélisation des phénomènes d'usure.

Pour conclure, il paraît indéniable que la synthèse par évaporation par arc cathodique est un moyen efficace pour générer des revêtements à hautes performances. Cette technologie permet également un contrôle optimal de la microstructure des dépôts. Par ailleurs, la production de défauts, de type gouttelettes ou pores, n'est pas incompatible avec des propriétés élevées.

Cette étude a permis en outre d'appréhender de façon générale les mécanismes de dégradation pouvant intervenir lors de l'utilisation de pièces revêtues en conditions sévères, tel que peut l'être l'usinage à sec. Le revêtement multicouches CrN-CrAlN de grande période notamment, est un candidat particulièrement intéressant pour ce genre d'utilisation. Il serait à ce titre pertinent de compléter nos investigations avec des essais complémentaires d'usinage en conditions réelles.

A l'issue de ce travail, un certain nombre de questions restent ouvertes qu'il conviendrait d'étudier à l'avenir. Fort de l'intérêt de la structure bidimensionnelle sur le plan tribologique d'une part, et de l'effet bénéfique de l'addition de silicium sur la protection vis-à-vis de l'oxydation haute température d'autre part, il serait judicieux de se consacrer prochainement à des films nanostratifiés CrAlN-CrSiN.

Par ailleurs, le rôle bénéfique de la démixtion de CrAlN mis en évidence en structure monolythique, demanderait à être plus étudié lorsque cette phase est présente en architecture lamellaire.

Enfin, du point de vue du procédé, il serait bon de vérifier si l'efficacité de nos revêtements, établie pour l'évaporation par arc cathodique, demeure pour des films réalisés selon des techniques d'élaboration en plein essor actuellement comme le HIPIMS par exemple.

Liste des tableaux

Tableau 1 : comparaison des propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à l'oxydation des couches TiN, CrN, CrSiN et CrAlN reporté dans la littérature..... 41
Tableau 2 : composition de l'acier HSS M2..... 52
Tableau 3 : principaux paramètres de dépôt..... 54
Tableau 4 : principaux paramètres des mesures de nanodureté..... 69
Tableau 5 : principaux mécanismes d'usure..... 79
Tableau 6 : paramètres expérimentaux des essais de frottement..... 82
Tableau 7 : analyse chimique quantitative par SDL des éléments constituant les dépôts..... 86
Tableau 8 : propriétés mécaniques des films CrN et CrAlN..... 90
Tableau 9 : paramètres expérimentaux des essais de frottement mis en jeu avec le tribomètre linéaire alternatif..... 97
Tableau 10 : analyse quantitative par SDL des films CrN et $CrSi_xN$..... 120
Tableau 11 : propriétés mécaniques des films $CrSi_xN$..... 128
Tableau 12 : propriétés mécaniques des films CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches correspondant..... 165
Tableau 13 : propriétés mécaniques des films CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN de périodes λ = 10 nm et λ = 170 nm..... 183

Liste des figures

figure 1 : (a) cliché MEB de la coupe transverse d'un revêtement TiN synthétisé par pulvérisation magnétron [17], (b) schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire [16].....26

figure 2 : (a) schéma théorique de la formation de la structure nanocomposite TiSiN en fonction de la concentration de silicium [24]. Les zones sombres représentent les grains et les zones plus claires, la matrice amorphe. (b) Cliché MET en haute définition de la structure nanocomposite TiSiN, les grains TiN nanométriques sont encapsulés dans une matrice amorphe [25].....27

figure 3 : évolution de la dureté en fonction de la taille des grains selon la loi de Hall-Petch [39]. 29

figure 4 : (a) cliché MEB d'un revêtement multicouches TiN-CrN après dépôt [47] ; (b) schéma théorique du mécanisme de déviation des fissures par la formation d'un champ de contraintes alternées et, (c) localisation des fissures transversales après un essai de frottement [47]; (d) et (e) clichés MET (coupes FIB) d'un multicouches TiN-SiNx après un essais de nanoindentation, les flèches indiquent la position de fissures transversales le long des interfaces (d) et axiales entre les nano-cristallites de TiN (e) [48].....31

figure 5 : diagramme d'équilibre thermodynamique entre le chrome et l'azote [54].....33

figure 6 : (a) évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration en silicium, (b) clichés MEB illustrant la perte de la structure colonnaire de CrN par l'introduction de silicium [76].....36

figure 7 : (a) schéma représentant les domaines de stabilité thermique de CrAlN en fonction de la teneur en aluminium [99], (b) clichés STEM en mode HAADF d'un échantillon $Al_{0,7}Cr_{0,3}N$ après une série de recuits entre 950°C et 1450°C sous vide [98]..... 39

figure 8 : (a) évaporateur CAE-PVD, face interne avec cible et trigger et (b) face externe avec alimentation et système de refroidissement..... 46

figure 9 : mécanismes d'évaporation en CAE-PVD.....47

figure 10 : micrographie (MEB) en coupe d'un échantillon multicouches CrN-CrAlN. On distingue la présence de droplets, en surface et dans l'épaisseur du revêtement (cercle), qui créent des défauts de croissance..... 48

figure 11 : réacteur de dépôt PVD DIVA..... 50
figure 12 : cible CAE-PVD classique (gauche) et montage développé par PLANSEE (droite).. 51
figure 13 : montage Bragg-Brentano utilisé en diffraction des rayon X.....56
figure 14 : chambre de l'ESEM avec platine haute température.....59
figure 15 : processus d'émission en XPS et Auger.....63
figure 16 : courbe de nanoindentation d'un matériau élastoplastique.....66
figure 17 : (a) schéma de principe du nanoindenteur et (b) photographie de l'appareil.....68
figure 18 : mécanisme de formation de contraintes de traction dans un contact glissant bille revêtue - plan nu..... 69
figure 19 : évolution de la densité de fissures d'une éprouvette de traction revêtue de TiN en fonction de l'élongation.....70
figure 20 : évolution de la contrainte de cisaillement interfacial τ selon les modèles d'Agrawal, de Kelly et de Shieu..... 71
figure 21 : (a) schématisation du processus de fissuration périodique et (b) évolution de la contrainte de cisaillement et de la contrainte normale au niveau d'une fissure.....71
figure 22 : photographie de la machine de micro-traction (a) implantée dans la chambre du MEB (b), et schéma descriptif de la géométrie des éprouvettes de traction (c)..... 74
figure 23 : synoptique des phénomènes multi-échelles mis en œuvre dans un contact [142].....77
figure 24 : (a) mesure du diamètre de la trace d'usure par microscopie optique et (b) tracé du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact..... 81
figure 25 : photographie du tribomètre linéaire alternatif et description du montage.....81
figure 26 : micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des surfaces (a, c) et des coupes transverses (b, d) des revêtements CrN et CrAlN..... 85
figure 27 : profils des compositions chimiques des revêtements CrN (a) et CrAlN (b) après dépôt, obtenus par SDL..... 86
figure 28 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des films CrN et CrAlN.....87
figure 29 : métallographies MET en champ clair du dépôt CrN (a) et CrAlN (b) et les clichés de diffraction électronique correspondant en encart.....89
figure 30 : variation de masse par unité de surface en fonction du temps de l'échantillon CrN pour les températures 750, 800 et 850°C.....91
figure 31 : prise de masse par unité de surface à 800°C pendant 4 heures pour l'acier M2 (* 0,1), CrN et CrAlN.....92

figure 32 : évolution de la constante cinétique kp pour les revêtements CrN et CrAlN entre 750°C et 850°C..... 93
figure 33 : tracé du logarithme de la constante cinétique de CrN en fonction de l'inverse de la température absolue..... 93
figure 34 : (a) thermogrammes des revêtements CrN et CrAlN obtenus en mode dynamique de 500°C à 1100°C et (b) les températures critiques d'oxydation correspondantes.....94
figure 35 : diffractogrammes des échantillons CrN (a) et CrAlN (b), avant (gris) et après oxydation (noir) pendant 4 heures à 800°C..... 95
figure 36 : clichés MEB en coupe des revêtements CrN (a) et CrAlN (b) oxydés pendant 4 heures à 850°C..... 96
figure 37 : clichés optiques des faciès d'usure pour les dépôts CrN et CrAlN après 200, 10000 et 20000 cycles..... 98
figure 38 : cliché MET des débris d'usure issus de l'essai d'endurance pour CrN après 20000 cycles..... 99
figure 39 : (a) évolution du coefficient de frottement du revêtement CrN entre 200 et 20000 cycles en fonction du nombre de cycles (échelle logarithme) et (b) comparaison avec le coefficient de frottement de CrAlN (échelle linéaire)..... 100
figure 40 : (a) évolution du volume usé en fonction du nombre de cycles et (b) de l'énergie dissipée dans le contact.....101
figure 41 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des échantillons CrN (a) et CrAlN (b) recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon..... 103
figure 42 : domaines de stabilité thermique des phases nitrurées pour les revêtements CrN et CrAlN.....105
figure 43 : (a) observation par MET en mode HAADF et (b) spectres d'analyse EDX (b) d'une lame mince issue du revêtement CrAlN recuit à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon. 106
figure 44 : position des analyses de microdiffraction des rayons X sur les traces d'usure de CrAlN pour 200 cycles (a) et 20000 cycles (b)..... 108
figure 45 : (a) diffractogrammes correspondant aux analyses sur la bille sans usure (noir), sur la trace après 200 cycles (bleu) et sur la trace après 20000 cycles (vert), et (b) évolution du rapport I(200) usé / I(200) intact pour le plan de diffraction (200) de CrN en fonction de l'éloignement au centre de la trace d'usure après 20000 cycles..... 108

figure 46 : (a) mesures des paramètres mécaniques par nanoindentation de l'échantillon CrAlN recuit à 1000°C pendant 1 heure, courbes de charge-décharge pour les deux comportements, (b) évolution de la dureté H en fonction de l'enfoncement plastique, (c) évolution du module d'élasticité réduit E* en fonction de l'enfoncement plastique. 110
figure 47 : schéma expliquant le mécanisme proposé pour l'usure de CrAlN par démixtion des phases CrN et AlN.....111
figure 48 : micrographies par microscopie électronique à balayage des coupes fractographiques et des surfaces des dépôts $CrSi_xN$ pour différentes concentrations en silicium.....118
figure 49 : cartographie EDX du silicium, (a) en surface (image électronique + signal X Si) et (b) en coupe, revêtement annoté 5,0 at. % Si.....119
figure 50 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des revêtements $CrSi_xN$ pour les différentes concentrations en silicium..... 121
figure 51 : évolution du paramètre de maille des revêtements $CrSi_xN$ en fonction de la concentration en silicium..... 122
figure 52 : cliché de diffraction de l'échantillon CrSiN contenant 1,8 % de silicium.....124
figure 53 : métallographies MET en champs clair (a-b) et en haute définition (c-f) des films $CrSi_xN$..... 124
figure 54 : métallographie MET du film $CrSi_{5,0}N$ prélevé à sec avec une lime en diamant et localisation des pointés EDX.....126
figure 55 : (a) spectres XPS des énergies de liaison des électrons 2p du chrome, pour les revêtements CrN et $CrSi_xN$ (x = 0,6 ; 2,8 ; 7,7 ; 10,8 %), et (b) 2s du silicium, pour les revêtements $CrSi_xN$ (x= 2,8 ; 7,7 ; 10,8 %)..... 126
figure 56 : évolution de la prise de masse surfacique des revêtements $CrSi_xN$ en fonction du temps en isotherme à 850°C..... 129
figure 57 : variation de la constante cinétique *kp* entre 750°C et 850°C pour les différents revêtements $CrSi_xN$.....130
figure 58 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en silicium et (b) tracé du logarithme de la constante cinétique de CrSiN ([Si] = 10,8 %) en fonction de l'inverse de la température absolue entre 750°C et 850°C.....131
figure 59 : thermogrammes des revêtements $CrSi_xN$ obtenus en mode dynamique de 500°C à 1100°C pour une vitesse de chauffage de 1°C/min et valeurs des températures critiques d'oxydation associées.....132

figure 60 : diffractogrammes des revêtements CrN (a), $CrSi_{0,6}N$ (b) et $CrSi_{7,7}N$ (c) avant (gris) et après oxydation (noir) pendant 4 heures à 800°C.....133
figure 61 : clichés MEB des coupes fractographiques des échantillons CrN (a) et $CrSi_xN$ ([Si] = 0,6 (b), 2,8 (c) et 10,8 % (d)), oxydés pendant 4 heures à 850°C.....135
figure 62 : profils SIMS de la concentration en oxygène (a) et en fer (b) en fonction du temps d'érosion des échantillons CrSiN oxydés pendant 1h à 850°C..... 136
figure 63 : clichés MEB d'une séquence d'oxydation in situ du revêtement CrN pour différentes températures : (a) 867°C, (b) 934°C et (c) après 2 heures à 1000°C.....139
figure 64 : clichés MEB d'une zone du revêtement $CrSi_{7,7}N$, oxydé in situ sous vapeur d'eau (1,9 Torr) pendant 2 heures à 1000°C : (a) image électronique (électrons secondaires), (b) cartographie X du chrome, (c) cartographie X du fer..... 139
figure 65 : clichés MEB d'une séquence d'oxydation in situ du revêtement $CrSi_{7,7}N$: (a) surface initiale, (b) détail d'une droplet à 155°C et (c) détail de la même droplet à 1000°C.....140
figure 66 : cliché MEB de la périphérie d'un l'échantillon soumis à une oxydation in situ à 1000°C. Les aiguilles sont constituées d'oxyde de fer..... 140
figure 67 : métallographies optiques des faciès d'usure des billes revêtues de $CrSi_xN$ après 2000, 10000 et 20000 cycles sous une charge normale de 5 N..... 142
figure 68 : évolution du coefficient de frottement des revêtement $CrSi_xN$ sur 20000 cycles.....143
figure 69 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) valeurs d'ESU associées en fonction de la concentration en silicium.....144
figure 70 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des échantillons $CrSi_{0,6}N$ (a) et $CrSi_{7,7}N$ (b) recuits de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon.....146
figure 71 : domaines de stabilité thermique des revêtements CrN, $CrSi_{0,6}N$ et $CrSi_{7,7}N$ entre 600°C et 1000°C..... 147
figure 72 : clichés MET de l'évolution in situ de la structure nanocomposite du revêtement $CrSi_{7,7}N$, de la température ambiante jusqu'à 960°C..... 150
figure 73 : micrographie MET en champ clair obtenue à 870°C. L'apparition de la phase Cr_2N est détectée..... 150
figure 74 : cliché MET d'une zone de d'une lame mince recuite à 1000°C pendant 1 heure. La cartographie X montre une ségrégation de silicium entre les grains de la structure.....151
figure 75 : évolution de la dureté des revêtements $CrSi_{0,6}N$ et $CrSi_{7,7}N$ en fonction de la température..... 152

figure 76 : courbe force-allongement obtenue pour les essais de micro-traction sur les revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$..... 154
figure 77 : clichés MEB illustrant la séquence de fissuration observée pour le revêtement CrN. 155
figure 78 : évolution de la densité de fissures des revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$ en fonction de la force appliquée lors d'essais de traction.....155
figure 79 : micrographies électroniques des revêtements CrN et $CrSi_{5,0}N$ pour une force de traction de 230 N.....156
figure 80 : clichés MEB en surface (a) et en coupe (b) du revêtement CrN-CrSiN de période estimée de 10 nm..... 163
figure 81 : diffractogrammes des revêtements CrN, CrSiN contenant 2,8 % de Si et du multicouches CrN-CrSiN, obtenus en incidence rasante (1°).....164
figure 82 : (a) évolution des constantes cinétiques *kp* en fonction de la température et des revêtements et (b) évolution de la prise de masse surfacique en fonction du temps à 850°C.....166
figure 83 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la microstructure des couches et (b) variation de la prise de masse en mode dynamique (1°C/min).....167
figure 84 : micrographie obtenue par MEB d'une coupe fractographique du revêtement CrN-CrSiN, oxydé pendant 4 h à 850°C.....168
figure 85 : faciès d'usure des billes revêtues de CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et CrN-CrSiN après 2000, 10000 et 20000 cycles sous une charge normale de 5 N..... 170
figure 86 : évolution du coefficient de frottement des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches CrN-CrSiN sur un essais de 20000 cycles.....171
figure 87 : métallographies optiques des traces d'usure formées sur le plan en acier pour les revêtements CrN, CrSiN et CrN-CrSiN après 2000, 10000 et 20000 cycles.....172
figure 88 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) les valeurs d'ESU associées pour les revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et CrN-CrSiN.....174
figure 89 : diffractogrammes enregistrés sous 1° d'incidence pour l'échantillon CrN-CrSiN recuit de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon.....175
figure 90 : domaines de stabilité thermique des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 2,8 %) et du multicouches CrN-CrSiN.....176

figure 91 : (a) courbes force - allongement des revêtements CrN, CrSiN ([Si] = 5,0 %) et du multicouches CrN-CrSiN ([Si] = 5,0 %) et (b) évolution de la densité de fissures en fonction de la force appliquée.....177
figure 92 : micrographies MEB des coupes fractographiques des revêtements multicouches CrN-CrAlN. (a) et (b) : CrN-CrAlN petite période (10 nm), (c) CrN-CrAlN grande période (170 nm), (d) : image en électrons secondaires (SE) du revêtement de grande période, (e) : image en électrons retrodiffusés (BSE) du revêtement de grande période, (f) : cartographie EDX de l'aluminium pour le revêtement de grande période.....181
figure 93 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN (λ = 10 nm et λ = 170 nm).....182
figure 94 : (a) évolution des constantes cinétiques *kp* entre 750°C et 850°C pour CrN, CrAlN et CrN-CrAlN (λ = 10 nm et λ = 170 nm) et (b) évolution de la prise de masse en fonction du temps à 850°C pendant 4 heures pour les mêmes films.....184
figure 95 : (a) évolution de l'énergie d'activation en fonction de la microstructure des couches et (b) variation de la prise de masse en mode dynamique (1°C/min).....185
figure 96 : micrographie obtenue par MEB d'une coupe fractographique du revêtement CrN-CrAlN (λ = 170 nm), oxydé pendant 4 h à 850°C.....185
figure 97 : diffractogrammes en incidence rasante (1°) de l'échantillon CrN-CrAlN (λ = 100 nm) recuit de 600°C à 1000°C pendant 1 heure sous balayage d'argon.....187
figure 98 : domaines de stabilité thermique des phases issues de la décomposition des revêtements CrN, CrAlN et CrN-CrAlN λ = 100 nm entre 600°C et 1000°C.....188
figure 99 : clichés optiques des faciès d'usure des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN de périodes λ = 10 et λ = 170 nm.....189
figure 100 : évolution du coefficient de frottement des revêtements CrN, CrAlN et des multicouches CrN-CrAlN (λ = 10 et 170 nm).....190
figure 101 : illustration schématique de la contribution de chaque strate sur le frottement d'un revêtement multicouches.....191
figure 102 : (a) évolution du volume usé en fonction de l'énergie dissipée dans le contact et (b) valeurs d'énergie spécifique d'usure associées (b) pour les revêtements CrN, CrAlN et les multicouches CrN-CrAlN de période λ = 10 et λ = 170 nm.....191

Références bibliographiques

[1] P. Young, G. Byrne, et M. Cotterell, “Manufacturing and the environment”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 13, p. 488-493, 1997.

[2] D. Fratila, “Macro-level environmental comparison of near-dry machining and flood machining”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, p. 1031-1039, 2010.

[3] M. Sokovic et K. Mijanovic, “Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 109, p. 181-189, 2001.

[4] “The Industrial Metalworking Environment: Assessment and Control”, American Automobile Manufacturers Association, 1995.

[5] G. Byrne et E. Scholta, “Environmentally Clean Machining Processes -- A Strategic Approach”, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 42, p. 471-474, 1993.

[6] P. Marksberry et I. Jawahir, “A comprehensive tool-wear/tool-life performance model in the evaluation of NDM (near dry machining) for sustainable manufacturing”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 48, p. 878-886, 2008.

[7] P. Marksberry, “Micro-flood (MF) technology for sustainable manufacturing operations that are coolant less and occupationally friendly”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 15, p. 958-971, 2007.

[8] K. Tönshoff et al., “Wear mechanisms of (Ti1 - x,Alx)N coatings in dry drilling”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 94, p. 603-609, 1997.

[9] G. Sutter et N. Ranc, “Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed”, *Wear*, vol. 268, p. 1237-1242, 2010.

[10] H. Holleck, “Metastable coatings - prediction of composition and structure”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 36, p. 151-159, 1988.

[11] S. Soderberg, M. Sjastrand, et B. Ljungberg, “Advances in coating technology for metal cutting tools”, *Metal Powder Report*, vol. 56, p. 24-30, 2001.

[12] S. Bull et D. Rickerby, “Compositional, microstructural and morphological effects on the mechanical and tribological properties of chromium nitrogen films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 43, p. 732-744, 1990.

[13] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, et P. Jacquot, “Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 107, p. 183-190, 1998.

[14] Hong-Ying Chen et Fu-Hsing Lu, “Oxidation behavior of chromium nitride films”, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 2179-2184, 2006.

[15] J.E. Greene et al., “In situ STM studie of the evolution of surface morphology and microstructure in epitaxial TiN (001) grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 94, p. 403-408, 1997.

[16] P. Hones, "Structural and electronic properties of transistion metal nitride with emphasis on chromium nitride based thin films", Thèse de doctorat de l'EPFL de Lausanne, 2000.

[17] M. Diserens, J. Patscheider, et F. Lévy, “Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 108, p. 241-246, 1998.

[18] Y. Shen, Y. Lu, et Z. Liu, “Microstructure evolution and grain growth of nanocomposite TiN-TiB2 films: experiment and simulation”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 6474-6478, 2006.

[19] K. Chu, Z. Liu, Y. Lu, et Y. Shen, “Atomic force microscopy study of growth kinetics: Scaling in TiN-TiB2 nanocomposite films on Si(1 0 0)”, *Applied Surface Science*, vol. 252, p. 8091-8095, 2006.

[20] M. Misina, J. Musil, et S. Kadlec, “Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 110, p. 168-172, 1998.

[21] J. Musil, P. Karvánková, et J. Kasl, “Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 139, p. 101-109, 2001.

[22] J. Musil, I. Leipner, et M. Kolega, “Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 115, p. 32-37, 1999.

[23] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, et J. Dian, “Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 86, p. 394-401, 1996.

[24] Jörg Patscheider, Thomas Zehnder, et Matthieu Diserens, “Structure-performance relations in nanocomposite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 146, p. 201-208, 2001.

[25] Ph. Steyer et al., “Influence of the nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 2268-2277, 2008.

[26] S. Veprek et M. J. Veprek-Heijman, “Industrial applications of superhard nanocomposite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 5063-5073, 2008.

[27] C. Sandu, S. Harada, R. Sanjinés, et A. Cavaleiro, “A unique approach to reveal the nanocomposite nc-MN/SiN-layer architecture of thin films via electrical measurements”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 1907-1913, 2010.

[28] A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A. Dehlinger, D. Pilloud, J. F. Pierson, et C. Coddet, “Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 264-268, 2005.

[29] M. Benkahoul, P. Robin, L. Martinu, et J. Klemberg-Sapieha, “Tribological properties of duplex Cr-Si-N coatings on SS410 steel”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 934-940, 2009.

[30] E. Martinez, R. Sanjinés, O. Banakh, et F. Lévy, “Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrNy and Cr1-xSixN1.02 thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 447, p. 332-336, 2004.

[31] C. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, et J. Patscheider, “Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr-Si-N nanocomposite thin films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 969-972, 2009.

[32] A. Pélisson, M. Parlinska-Wojtan, H. Hug, et J. Patscheider, “Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 884-889, 2007.

[33] E. Martinez, R. Sanjinés, A. Karimi, J. Esteve, et F. Lévy, “Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr-Si-N sputtered thin films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, p. 570-574, 2004.

[34] D. Mercs, P. Briois, V. Demange, S. Lamy, et C. Coddet, “Influence of the addition of silicon on the structure and properties of chromium nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering assisted by RF plasmas”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 6970-6976, 2007.

[35] A. Niederhofer, P. Nesledek, H. -D. Monnling, K. Moto, S. Veprek, et M. Jilek, “Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si3N4, nc-TiN/TiSix and nc-(Ti1-yAlySix)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 120, p. 173-178, 1999.

[36] H. Männling, D. S. Patil, K. Moto, M. Jilek, et S. Veprek, “Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 146, p. 263-267, 2001.

[37] H. Zhao, Q. Fan, L. Song, T. Zhang, E. Shi, et X. Hu, “Synthesis and characterization of superhard Ti-Si-N films obtained in an inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition (ICP-CVD) with magnetic confinement”, *Applied Surface Science*, vol. 252, p. 3065-3072, 2006.

[38] S. Ma et al., “Comparative study of the tribological behaviour of superhard nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si3N4 with TiN”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 194, p. 143- 148, 2005.

[39] Sam Zhang, Deen Sun, Yongqing Fu, et Hejun Du, “Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, p. 113 - 119, 2003.

[40] J.S. Koehler, "Attempt to design a strong solid", Physical Review B, 2, p. 547-551, 1970.

[41] Y. M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. H. Soe, et R. Yamamoto, “Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 130, p. 9-14, 2000.

[42] M. Nordin, M. Larsson, et S. Hogmark, “Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, p. 234-241, 1998.

[43] K. Yamamoto, S. Kujime, et K. Takahara, “Properties of nano-multilayered hard coatings deposited by a new hybrid coating process: Combined cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 435-439, 2005.

[44] Dheepa Srinivasan, Trupti. G. Kulkarni, et K. Anand, “Thermal stability and high-temperature wear of Ti-TiN and TiN-CrN nanomultilayer coatings under self-mated conditions”, *Tribology International*, vol. 40, p. 266-277, 2007.

[45] C.J. Tavares, C. Vidrago, L. Rebouta, J.P. Rivière, E. Le Bourhis, et M.F. Denanot, “Optimization and thermal stability of TiAlN/Mo multilayers”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 288-292, 2005.

[46] N. Fukumoto, H. Ezura, et T. Suzuki, “Synthesis and oxidation resistance of TiAlSiN and multilayer TiAlSiN/CrAlN coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 902- 906, 2009.

[47] C. Mendibide, J. Fontaine, P. Steyer, et C. Esnouf, “Dry Sliding Wear Model of Nanometer Scale Multilayered TiN/CrN PVD Hard Coatings”, *Tribology Letters*, vol. 17, p. 779-789, 2004.

[48] M. Parlinska-Wojtan, S. Meier, et J. Patscheider, “Transmission electron microscopy characterization of TiN/SiNx multilayered coatings plastically deformed by nanoindentation”, *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 4890-4897, 2010.

[49] A. A. Voevodin et J. S. Zabinski, “Supertough wear-resistant coatings with chameleon' surface adaptation”, *Thin Solid Films*, vol. 370, p. 223-231, 2000.

[50] Y. L. Su et S. H. Yao, “On the performance and application of CrN coating,” *Wear*, vol. 205, p. 112-119, 1997.

[51] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, et W.D. Sproul, “A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 3272-3283, 2008.

[52] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, et C. Coddet, “Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films”, *Vacuum*, vol. 82, p. 501-509, 2008.

[53] T. Polcar, T. Kubart, R. Novak, L. Kopecky, et P. Siroky, “Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 193, p. 192-199, 2005.

[54] A. Conde, C. Navas, A.B. Cristobal, J. Housden, et J. de Damborenea, “Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 2690-2695, 2006.

[55] G.G. Fuentes et al., “Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 167, p. 415-421, 2005.

[56] L.J. Carreras et al., “Microstructural and tribological investigations of CrN coated, wet-stripped and recoated functional substrates used for cutting and forming tools”, *Thin Solid Films*, vol. 469, p. 466-471, 2004.

[57] T. Polcar, N.M.G. Parreira, et R. Novek, “Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500°C”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 5228-5235, 2007.

[58] G.G. Fuentes, R.J. Rodriguez, M. Garcia, L. Galan, I. Montero, et J.L. de Segovia, “Spectroscopic investigations of Cr, CrN and TiCr anti-multipactor coatings grown by cathodic-arc reactive evaporation”, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 7627-7631, 2007.

[59] M. Gelfi, G.M. La Vecchia, N. Lecis, et S. Troglio, “Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, p. 263-268, 2005.

[60] Ji Hwan Yun, Sung Kyu Ahn and Kwang Ho Kim, “Comparative studies on microstructure and mechanical properties of, CrN, Cr-Mo-N and Cr-Si-N coatings”, *Materials Science Forum,* Vol. 569, p. 101-104, 2008.

[61] S. M. Musameh, S.W. Jodegh, “Tribological behavior of chromium nitride coating by unbalanced magnetron sputtering”, *J. of Active and Passive Electronic Devices,* Vol. 2, p. 93–103, 2007.

[62] G. Bertrand, H. Mahdjoub, et C. Meunier, “A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 126, p. 199-209, 2000.

[63] L. Cunha et al., “Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 133, p. 61-67, 2000.

[64] J. Stockemer, R. Winand, et P. Vanden Brande, “Comparison of wear and corrosion behaviors of Cr and CrN sputtered coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 115, p. 230-233, 1999.

[65] B. Navinsek et P. Panjan, “Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200 °C”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 74, p. 919-926, 1995.

[66] P. Panjan, I. Boncina, J. Bevk, et M. Cekada, “PVD hard coatings applied for the wear protection of drawing dies”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 133-136, 2005.

[67] S. Goulart-Santos, C. Godoy, et M.M.R. Castro, “Topographical analysis by 3-D profilometry in the study of the oxidation of Cr-N coated hard metal tools”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008.

[68] I. Milosev, H. Strehblow, et B. Navinsek, “XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 74, p. 897-902, 1995.

[69] P. H. Mayrhofer, F. Rovere, M. Moser, C. Strondl, et R. Tietema, “Thermally induced transitions of CrN thin films”, *Scripta Materialia*, vol. 57, p. 249-252, 2007.

[70] D. B. Lee, Y. C. Lee, et S. C. Kwon, “High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, p. 227-231, 2001.

[71] P. H. Mayrhofer, H. Willmann, et C. Mitterer, “Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 146, p. 222-228, 2001.

[72] S. Lee et Y. Hong, “Effect of CrSiN thin film coating on the improvement of the low-speed torque efficiency of a hydraulic piston pump”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 1129-1134, 2007.

[73] E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, et J. Klemberg-Sapieha, “Effect of microstructure on the erosion resistance of Cr-Si-N coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 776-780, 2008.

[74] G. Kim, B. Kim, et S. Lee, “High-speed wear behaviors of CrSiN coatings for the industrial applications of water hydraulics”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1814-1818, 2005.

[75] M. Benkahoul, P. Robin, S. Gujrathi, L. Martinu, et J. Klemberg-Sapieha, “Microstructure and mechanical properties of Cr-Si-N coatings prepared by pulsed reactive dual magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 3975-3980, 2008.

[76] K. Yamamoto, T. Sato, et M. Takeda, “Structural analysis of (Cr1-xSix)N coatings and tribological property in water environment”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 193, p. 167-172, 2005.

[77] M. Masuko, A. Suzuki, Y. Sagae, M. Tokoro, et K. Yamamoto, “Friction characteristics of inorganic or organic thin coatings on solid surfaces under water lubrication”, *Tribology International*, vol. 39, p. 1601-1608, 2006.

[78] Y. Yoo, J. Hong, J. Kim, H. Lee, et J. Han, “Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt. % NaCl solution”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 9518-9523, 2007.

[79] Jung Wook Kim, Kwang Ho Kim, D.B. Lee, et J.J. Moore, “Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr-Si-N films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 6702-6705, 2006.

[80] J. Schumann, C. Gladun, J. Mönch, A. Heinrich, J. Thomas, et W. Pitschke, “Nanodispersed CrxSi1-x thin films: transport properties and thermoelectric application”, *Thin Solid Films*, vol. 246, p. 24-29, 1994.

[81] H. Lee, W. Jung, J. Han, S. Seo, J. Kim, et Y. Bae, “The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1026- 1030, 2005.

[82] I. Park, D. S. Kang, J. J. Moore, S. C. Kwon, J. J. Rha, et K. H. Kim, “Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 5223-5227, 2007.

[83] D. Mercs, N. Bonasso, S. Naamane, J. Bordes, et C. Coddet, “Mechanical and tribological properties of Cr-N and Cr-SI-N coatings reactively sputter deposited”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 403-407, 2005.

[84] J. H. Ouyang et S. Sasaki, “Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, p. 343-357, 2004.

[85] O. Knotek, F. Lo¨ffler, et H. Scholl, “Properties of arc-evaporated CrN and (Cr, Al)N coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 45, p. 53-58, 1991.

[86] O. Knotek, M. Atzor, A. Barimani, et F. Jungblut, “Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 42, p. 21-28, 1990.

[87] O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjines, et F. Levy, “High-temperature oxidation resistance of Cr1-xAlxN thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 163, p. 57-61, 2003.

[88] Harish C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, et K.S. Rajam, “A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 2193-2201, 2006.

[89] J. Lin, B. Mishra, J. Moore, et W. Sproul, “A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 3272-3283, 2008.

[90] Y. Benlatreche, C. Nouveau, R. Marchal, J. Ferreira Martins, et H. Aknouche, “Applications of CrAlN ternary system in wood machining of medium density fibreboard (MDF)”, *Wear*, vol. 267, p. 1056-1061, 2009.

[91] J. Creus, A. Billard, et F. Sanchette, “Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate”, *Thin Solid Films*, vol. 466, p. 1-9, 2004.

[92] L. Wang, G. Zhang, R. Wood, S. Wang, et Q. Xue, “Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 3517-3524, 2010.

[93] S. Khamseh, M. Nose, T. Kawabata, K. Matsuda, et S. Ikeno, “Influence of total gas pressure on the microstructure and properties of CrAlN films deposited by a pulsed DC balanced magnetron sputtering system”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, p. 389-391, 2010.

[94] J. Mo, M. Zhu, B. Lei, Y. Leng, et N. Huang, “Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings--Deposited by physical vapor deposition”, *Wear*, vol. 263, p. 1423-1429, 2007.

[95] B. Tlili, N. Mustapha, C. Nouveau, Y. Benlatreche, G. Guillemot, et M. Lambertin, “Correlation between thermal properties and aluminum fractions in CrAlN layers deposited by PVD technique”, *Vacuum*, vol. 84, p. 1067-1074, 2010.

[96] X. Ding, A. Tan, X. Zeng, C. Wang, T. Yue, et C. Sun, “Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc”, *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 5716-5720, 2008.

[97] J. Romero et al., “CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias”, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 113-117, 2006.

[98] H. Willmann, P. Mayrhofer, P. Persson, A. Reiter, L. Hultman, et C. Mitterer, “Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings”, *Scripta Materialia*, vol. 54, p. 1847-1851, 2006.

[99] A. Reiter, V. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, et B. Sartory, “Investigation of the properties of Al1-xCrxN coatings prepared by cathodic arc evaporation”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 2114-2122, 2005.

[100] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, et T. Suzuki, “Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 169, p. 367-370, 2003.

[101] E. Spain, J. Avelar-Batista, M. Letch, J. Housden, et B. Lerga, “Characterisation and applications of Cr-Al-N coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1507- 1513, 2005.

[102] X. Ding, X. Zeng, Y. Liu, F. Fang, et G. Lim, “Cr1-xAlxN coatings deposited by lateral rotating cathode arc for high speed machining applications”, *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 1710-1715, 2008.

[103] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjölén, et L. Karlsson, “Mechanical properties and machining performance of Ti1-xAl_xN-coated cutting tools”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, p. 384-392, 2005.

[104] Björn Alling, “A Theoretical Study of Disorder and Decomposition in Multinary Nitrides Hard Coatings Materials”, Thèse de doctorat de l'EPFL de Lausanne, 2009.

[105] A. Mège-Revil, "Comportement à l'oxydation haute température de films nanocomposites du systèeme Me-Si-N (Me = Ti, Cr) déposés par procédés sous vide sur acier",Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 2008.

[106] D. B. Boercker, S. Falabella, et D. M. Sanders, “Plasma transport in a new cathodic arc ion source: theory and experiment”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 53, p. 239- 242, 1992.

[107] R. L. Boxman, D. M. Sanders, et P. J. Martin, "*Handbook of Vacuum Arc Science and Technology"*, p. 709-736, 1996.

[108] A. Anders, “Plasma and ion sources in large area coating: A review”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1893-1906, 2005.

[109] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, et H. Mazille, “Revêtements et traitements de surface, fonctionnalités, durabilité, procédés”, chapitre 14, p. 335.

[110] R. L. Boxman et S. Goldsmith, “Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 52, p. 39-50, 1992.

[111] K. Akari, H. Tamagaki, T. Kumakiri, K. Tsuji, E. S. Koh, et C. N. Tai, “Reduction in macroparticles during the deposition of TiN films prepared by arc ion plating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 43, p. 312-323, 1990.

[112] R. Boxman et al., “Recent progress in filtered vacuum arc deposition”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 86, p. 243-253, 1996.

[113] D. Karpov, “Cathodic arc sources and macroparticle filtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, p. 22-33, 1997.

[114] C. Ducros, C. Cayron, et F. Sanchette, “Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 1: Deposition, morphology and microstructure”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 136-142, 2006.

[115] C. Ducros et F. Sanchette, “Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 2: Mechanical properties and cutting performances”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 1045-1052, 2006.

[116] H. Ismail, "Etude du taux de pulvérisation et du coefficient d'émission électronique secondaire de cibles métallique polycristallines bombardées par des ions Hg^+, dans un domaine d'énergie allant de 5 à 30 keV", Revue de physique appliquée, p. 759, 1970.

[117] A. Mège-Revil et al., “Thermogravimetric and in situ SEM characterisation of the oxidation phenomena of protective nanocomposite nitride films deposited on steel”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 893-901, 2009.

[118] H. Hocquaux, “Caractérisation des surfaces par SDL”, *technique de l'ingénieur,* COR 875.

[119] E. Darque-Ceretti, H. N. Migeon, M. Aucouturier “Émission ionique secondaire SIMS Principes et appareillages”, *Techniques de l’Ingénieur*, P 2 618.

[120] Y. Pauleau, “Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films”, *Vacuum*, vol. 61, p. 175-181, 2001.

[121] O. Knotek, R. Elsing, G. Krämer, et F. Jungblut, “On the origin of compressive stress in PVD coatings -- an explicative model”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, p. 265-274, 1991.

[122] F. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, et G. Gusmano, “X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 6172-6175, 2006.

[123] M. Zaouali, J. L. Lebrun, et P. Gergaud, “X-ray diffraction determination of texture and internal stresses in magnetron PVD molybdenum thin films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, p. 5-10, 1991.

[124] G. Abadias, “Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 2223-2235, 2008.

[125] M. D. Tran, J. Poublan, et J. H. Dautzenberg, “A practical method for the determination of the Young's modulus and residual stresses of PVD thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 308, p. 310-314, 1997.

[126] J. Pureza, M. Lacerda, A. De Oliveira, J. Fragalli, et R. Zanon, “Enhancing accuracy to Stoney equation”, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 6426-6428, 2009.

[127] A. Leyland et A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour”, *Wear*, vol. 246, p. 1-11, 2000.

[128] A. Matthews, A. Leyland, K. Holmberg, et H. Ronkainen, “Design aspects for advanced tribological surface coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 100, p. 1-6, 1998.

[129] S. Ma et al., “Comparative study of the tribological behaviour of superhard nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si_3N_4 with TiN”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 194, p. 143-148, 2005.

[130] J.L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec, et C. Gauthier-Manuel, “Nanoindentation with a surface force apparatus” In : M. Nastaki, D.M. Parkin, H. Gleiter, Mecanical properties and deformation behavior of materiels having ultra fine microstructure, Nato Asi Serie, serie E : *Applied Science*, vol. 239, p. 429-447, 1993.

[131] D. Agrawal et R. Raj, “Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface”, *Acta Metallurgica*, vol. 37, p. 1265-1270, 1989.

[132] F. Shieu, R. Raj, et S. Sass, “Control of the mechanical properties of metal-ceramic interfaces through interfacial reactions”, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, p. 2215-2224, 1990.

[133] B. F. Chen, J. Hwang, G. P. Yu, et J. H. Huang, “In situ observation of the cracking behavior of TiN coating on 304 stainless steel subjected to tensile strain”, *Thin Solid Films*, vol. 352, p. 173-178, 1999.

[134] G. Singh, Y. Yu, F. Ernst, et R. Raj, “Shear strength and sliding at a metal-ceramic (aluminum-spinel) interface at ambient and elevated temperatures”, *Acta Materialia*, vol. 55, p. 3049-3057, 2007.

[135] P. Villechaise et al., “In situ tensile tests in SEM of sputtered CNx films deposited on Ti6Al4V substrate: effect of film thickness and plasma surface pretreatment”, *Thin Solid Films*, vol. 482, p. 324-329, 2005.

[136] M. Bialas et Z. Mróz, “An energy model of segmentation cracking of thin films”, *Mechanics of Materials*, vol. 39, p. 845-864, 2007.

[137] K. Yamamoto, Y. Kawaguchi, T. Yasunaga, et T. Sato, “Cracking behavior of AIP-coated metal nitrides under tensile stress”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 113, p. 227-232, 1999.

[138] D. Agrawal et R. Raj, “Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface”, *Acta Metallurgica*, vol. 37, p. 1265-1270, 1989.

[139] A.Kelly et W. R. Tyson, “Fibre-strengthened materials”, p. 578, 1965.

[140] A.Kelly et G.J. Davies, “The principles of the fibre reinforcement of metals”, 1965.

[141] P. Steyer et al., “Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 4158-4162, 2006.

[142] K. Holmberg, H. Ronkainen, et A. Matthews, “Tribology of thin coatings”, *Ceramics International*, vol. 26, p. 787-795, 2000.

[143] P. Kapsa et M.Cartier, “Usure des contacts mécaniques”, *Techniques de l’Ingénieur*, 2001.

[144] J.F.Archard, “Contact and rubbing of flat surfaces”, *Journal of Applied Physics*, vol. 24, p. 981-988, 1953.

[145] M. Guibert, B. Nauleau, P. Kapsa, et E. Rigaud, “Design and manufacturing of a reciprocating linear tribometre”, 2006.

[146] F .Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, et A. Billard, “Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc evaporation: from concepts to applications”, *Surface and Coatings Technology,* in press.

[147] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, et R. De Gryse, “Biaxial alignment in sputter deposited thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 1229-1249, 2006.

[148] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, et J. Musil, “Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, p. 725-731, 2003.

[149] J. Lin et al., “Structure and properties of selected (Cr-Al-N, TiC-C, Cr-B-N) nanostructured tribological coatings”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 28, p. 2-14, 2010.

[150] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrure de métaux de transition pour application mécanique. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 2003.

[151] M. Diserens, J. Patscheider, et F. Lévy, “Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiNx physical-vapor-deposited thin films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 120, p. 158-165, 1999.

[152] A. Mitsuo, S. Uchida, N. Nihira, et M. Iwaki, “Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 103, p. 98-103, 1998.

[153] A. Vennemann, H. -. Stock, J. Kohlscheen, S. Rambadt, et G. Erkens, “Oxidation resistance of titanium-aluminium-silicon nitride coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, p. 408-415, 2003.

[154] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. da Silva, et J. C. Soares, “Thermal oxidation of Ti1 - xAlxN coatings in air”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, p. 1971-1977, 1997.

[155] A. Mège-Revil et al., “Correlation between thermal fatigue and thermomechanical properties during the oxidation of multilayered TiSiN nanocomposite coatings synthesized by a hybrid physical/chemical vapour deposition process”, *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 5932-5937, 2010.

[156] P. Steyer et al., “Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 4158-4162, 2006.

[157] O. Bernard, A. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, et S. Poissonnet, “Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films”, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 4626-4640, 2007.

[158] S. M. Aouadi, D. M. Schultze, S. L. Rohde, K. -. Wong, et K. A. R. Mitchell, “Growth and characterization of Cr2N/CrN multilayer coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, p. 269-277, 2001.

[159] J. Lin, Z. Wu, X. Zhang, B. Mishra, J. Moore, et W. Sproul, “A comparative study of CrNx coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 1887-1894, 2009.

[160] J. Park et Y. Baik, “The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, p. 1519-1523, 2005.

[161] S. Jian, G. Chen, J. S. Jang, et Y. Lai, “Nanomechanical properties of AlN(1 0 3) thin films by nanoindentation”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, p. 219-222, 2010.

[162] H. C. Barshilia, B. Deepthi, et K. Rajam, “Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 4168-4174, 2008.

[163] I. C. Oliveira, K. G. Grigorov, H. S. Maciel, M. Massi, et C. Otani, “High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; composition, structure, morphology and hardness”, *Vacuum*, vol. 75, p. 331-338, 2004.

[164] G. Zhang, L. Wang, S. Wang, P. Yan, et Q. Xue, “Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films”, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 4425-4429, 2009.

[165] M. Azzi, M. Benkahoul, J. Szpunar, J. Klemberg-Sapieha, et L. Martinu, “Tribological properties of CrSiN-coated 301 stainless steel under wet and dry conditions”, *Wear*, vol. 267, p. 882-889, 2009.

[166] H. N. Shah, R. Jayaganthan, et Davinder Kaur, “Influence of silicon content on the microstructure and hardness of CrN coatings deposited by reactive magnetron sputtering”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 121, p. 567-571, 2010.

[167] Vishnu Rachpech, "Synthèse et caractérisation structurale, physicochimique et de résistance à l’oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive", Thèse de doctorat de l'I.N.P.L. de Nancy, 2007.

[168] H. Okamoto, “Cr-Si (Chromium-Silicon)”, *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22, p. 593-593, 2001.

[169] J. Neidhardt et al., “Experiment and simulation of the compositional evolution of Ti–B thin films deposited by sputtering of a compound target”, *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 063304, 2008.

[170] Q. M. Wang et K. H. Kim, “Microstructural control of Cr-Si-N films by a hybrid arc ion plating and magnetron sputtering process”, *Acta Materialia*, vol. 57, p. 4974-4987, 2009.

[171] Q. G. Zhou, X. D. Bai, X. W. Chen, D. Q. Peng, Y. H. Ling, et D. R. Wang, “Corrosion resistance of duplex and gradient CrNx coated H13 steel”, *Applied Surface Science*, vol. 211, p. 293-299, 2003.

[172] S. Veprek et S. Reiprich, “A concept for the design of novel superhard coatings”, *Thin Solid Films*, vol. 268, n°. 1, p. 64-71, 1995.

[173] S. Frank, U. A. Handge, S. Olliges, et R. Spolenak, “The relationship between thin film fragmentation and buckle formation: Synchrotron-based in situ studies and two-dimensional stress analysis”, *Acta Materialia*, vol. 57, p. 1442-1453, 2009.

[174] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, et H. Du, “Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, p. 2-8, 2005.

[175] P. M. Anderson et C. Li, “Hall-Petch relations for multilayered materials”, *Nanostructured Materials*, vol. 5, p. 349-362, 1995.

[176] Y. Chen, I. A. Polonsky, Y. Chung, et L. M. Keer, “Tribological properties and rolling-contact-fatigue lives of TiN/SiNx multilayer coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 154, p. 152-161, 2002.

[177] Y. J. Kim, T. J. Byun, et J. G. Han, “Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, p. 73-79, 2009.

[178] G. Pintaude, D. K. Tanaka, et A. Sinatora, “The effects of abrasive particle size on the sliding friction coefficient of steel using a spiral pin-on-disk apparatus”, *Wear*, vol. 255, p. 55-59, 2003.

[179] M. Sakurai, T. Toihara, M. Wang, W. Kurosaka, et S. Miyake, “Surface morphology and mechanical properties of nanoscale TiAlN/SiNx multilayer coating deposited by reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 171-179, 2008.

[180] I. Wang, J. He, K. Chen, et A. Davison, “Nano-multilayer Ti-Zr-N coating by a central configured multi-arc coating process”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 4174-4179, 2006.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur Ph. STEYER

et les rapports de

Monsieur P. TRISTANT
Professeur - Ecole Nationele Supérieure d'Ingénieurs de Limoges - 16, rue Atlantis
Parc ESTER Technopole - BP 6804 - 87068 LIMOGES

et de

Monsieur C. DONNET
Professeur - Laboratoire Hubert Curien UMR CNRS 5516 - Bât. F - 18 rue Professeur Benoît Lauras
42000 SAINT-ETIENNE

Monsieur SCHMITT Thomas

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 2 décembre 2010

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes

ECOLE CENTRALE DE LYON
SCOLARITE
3ème Cycle

M-A. GALLAND

Résumé :

Les enjeux environnementaux liés à l'utilisation des fluides de coupe lors des étapes d'usinage, nécessitent le développement de nouveaux matériaux résistant à une utilisation en lubrification réduite, voire à sec. Le domaine des revêtements en couches minces et plus particulièrement des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) permet de synthétiser des surfaces adaptées à ce type d'utilisation sévère. Le nitrure de titane (TiN), largement utilisé dans l'industrie, montre toute l'efficacité de ces revêtements. Ses performances sont cependant limitées à des températures modérées. Au contraire, le caractère réfractaire marqué du nitrure de chrome (CrN) en fait un candidat de choix pour des applications à hautes températures. Les propriétés mécaniques de ces nitrures sont certes moindres, mais le développement récent de microstructures nanométriques laisse augurer des performances intéressantes que nous nous proposons d'étudier. L'objectif de ce travail est de déterminer l'influence d'une microstructure contrôlée à l'échelle nanométrique sur la durabilité de films minces base CrN, synthétisés par évaporation par arc cathodique. Les différentes microstructures sont obtenues par modification chimique (addition d'aluminium et de silicium) ou par alternance des couches.
L'ajout d'aluminium à CrN aboutit à la formation d'une solution solide et améliore les propriétés mécaniques du revêtement. La résistance à l'oxydation est augmentée par la présence de liaisons fortes Al-N, qui permettent de limiter le départ d'azote et ainsi de retarder le phénomène d'oxydation. De plus, la démixtion de la phase initiale CrAlN en deux phases distinctes, CrN et AlN, tend à isoler les grains de CrN et ainsi à améliorer leur stabilité thermique. La même transformation est observée après les essais de frottement et semble à l'origine des performances accrues du dépôt vis-à-vis de l'usure. L'addition de silicium se traduit par la synthèse d'un revêtement nanocomposite pour une teneur minimale d'environ 2 % at. Cette structure est formée de grains nanométriques enrobés dans une matrice amorphe. Le changement de structure s'accompagne d'une meilleure résistance à l'oxydation, en raison des propriétés de barrière diffusionnelle de la matrice qui protège les nano-grains de CrN. En revanche, une fraction volumique trop importante de la phase amorphe apparaît préjudiciable au comportement tribologique. Le revêtement présente dans ce cas un comportement fragile, favorisant la formation et la propagation de fissures. L'emploi de ces mêmes films (CrN et CrSiN) en architecture nanostratifiée inhibe néanmoins ce comportement. Des essais de micro-traction montrent que l'alternance des couches permet de limiter la formation de fissures, si bien que l'architecture multicouche semble prometteuse dans le cas de sollicitations sévères. De même, la stratification de CrN et CrAlN donne des revêtements extrêmement durables, malgré des propriétés mécaniques intermédiaires régies par une loi des mélanges.
L'originalité de ce travail réside dans la détermination des mécanismes de dégradation des différentes microstructures, d'une part en établissant le lien entre microstructure et propriétés d'usage, et d'autre part en considérant ces dégradation selon une approche *in situ* locale.

mots-clés : revêtements PVD, nanocomposite, multicouche, tribologie, oxydation haute température, *in situ*

Abstract:

Environmental issues related to the use of metalworking fluids during machining steps require the development of new resistant materials operating in "Near Dry Machining" or in "Dry Machining" conditions. The field of thin coatings and more particularly Physical Vapor Deposition (PVD) enable the synthesis of resistant materials. Titanium nitride (TiN) is widely used in industry and is an example of the efficiency of coatings. However, the poor oxidation resistance of this coating limits its use. On the contrary, chromium nitride (CrN) is an excellent candidate for applications at high temperatures despite its lower mechanical properties. The recent development of nanostructured coatings can overcome such inconvenience. The objective of this work is to study the influence of a controlled nanoscale microstructure on the durability of CrN thin films synthesized by cathodic arc evaporation. The different microstructures are obtained by silicon or aluminum addition, or by alternating layers (multilayer structure).
Adding aluminium to CrN leads to the formation of a solid solution and improves the mechanical properties of the coating. Resistance to oxidation is increased by the strong Al-N bonds, which limit nitrogen release, and thus delay the oxidation. In addition, the phase separation of CrAlN into CrN and AlN isolates the CrN grains from the surrounding atmosphere and increases their thermal stability. The same phenomenon is detected after friction tests and seems to account for the improved wear resistance. Silicon addition results in the formation of a nanocomposite coating for a minimum content of about 2 at.%. This structure is composed of nanometric grains embedded in an amorphous matrix. The structure change is followed by a significant increase in the oxidation resistance, due to the diffusional barrier properties of the matrix, protecting thereby the CrN nano-grains. In contrast, a too large fraction of amorphous phase appears detrimental to the tribological behavior. The coating becomes brittle and is prone to cracks emergence. The use of these individual layers in a multilayer coating can avoid this last consequence. Thanks to a micro-tensile machine, the alternating architecture was found to limit the cracks formation. Layered film seems thus to be very promising in the case of severe working conditions. Similarly, stratification between CrN and CrAlN allows the synthesis of highly sustainable coatings despite the mechanical properties governed by a law of mixtures.
The originality of this work lies in determining the degradation mechanisms of the different microstructures by establishing the link between microstructure and wear properties on the one hand, and by *in situ* observation of damages on the other hand.

Keywords: PVD coatings, nanocomposite, multilayer, tribology, high temperature oxidation, *in situ*